

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11190904 A**

(43) Date of publication of application: **13.07.99**

(51) Int. Cl.

G03F 7/039
H01L 21/027

(21) Application number: **10299177**

(22) Date of filing: **06.10.98**

(30) Priority: **08.10.97 JP 09291681**

(71) Applicant: **SHIN ETSU CHEM CO LTD**

(72) Inventor: **WATANABE SATOSHI**
WATANABE OSAMU
FURUHATA TOMOYOSHI
TAKEDA YOSHIFUMI
NAGURA SHIGEHIO
ISHIHARA TOSHINOBU
YAMAOKA TSUGIO

(54) RESIST MATERIAL AND PATTERN FORMING METHOD

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a resist material high in sensitivity and resolution and superior in plasma etching resistance and the heat resistance of the resist pattern by incorporating a polymer compound having acid-instable groups and cross-linked by cross-linking groups having C-O-C group and having a weight average molecular weight in a specified range, and the like.

SOLUTION: The resist material contains an organic solvent and at least 2 kinds of the polymer compounds which have acid-instable groups and cross-linked by the cross-linking groups having the C-O-C groups in the

molecule or between the molecules and have a weight average molecular weight of 1,000-500,000, and an acid generator. In these polymer compounds, the weight average molecular weight in the unexposed parts of the resist film and the solubility in an alkaline developing solution do not change, but since the weight average molecular weight of the exposed parts of the resist film returned through decomposition due to occurrence of the acid to that of the initial alkali-soluble resin before protecting it with the cross-linking groups and the acid-instable groups, thus the dissolution velocity of the exposed parts in the alkaline solution is increased as compared to that of the unexposed parts and the dissolution contrast can be enhanced.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-190904

(43) 公開日 平成11年(1999) 7月13日

(51) Int.Cl.⁸
G 0 3 F 7/039
H 0 1 L 21/027

識別記号

6 0 1

F I

G 0 3 F 7/039
H 0 1 L 21/30

6 0 1

5 0 2 R

審査請求 未請求 請求項の致16 F D (全 73 頁)

(21) 出願番号 特願平10-299177

(22) 出願日 平成10年(1998)10月6日

(31) 優先権主張番号 特願平9-291681

(32) 優先日 平9(1997)10月8日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(72) 発明者 渡辺 聡

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1

信越化学工業株式会社合成技術研究所内

(72) 発明者 渡辺 修

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1

信越化学工業株式会社合成技術研究所内

(74) 代理人 弁理士 小島 隆司 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 レジスト材料及びパターン形成方法

(57) 【要約】

【解決手段】 (A) : 有機溶剤、

(B) : 1種又は2種以上の酸不安定基を有する高分子化合物が更に分子内及び/又は分子間でC-O-C基を有する架橋基により架橋されている重量平均分子量が1,000~500,000である2種以上の高分子化合物、

(C) : 酸発生剤

を含有してなることを特徴とするレジスト材料。

【効果】 本発明のレジスト材料は、高エネルギー線に感応し、感度、解像性、プラズマエッチング耐性に優れ、しかもレジストパターンの耐熱性、再現性にも優れている。また、パターンがオーバーハング状になりにくく、寸法制御性に優れている。更に、アセチレンアルコール誘導体の配合により保存安定性が向上する。従って、本発明のレジスト材料は、これらの特性より、特にKrFエキシマレーザーの露光波長での吸収が小さいレジスト材料となり得るもので、微細でしかも基板に対して垂直なパターンを容易に形成でき、このため超LSI製造用の微細パターン形成材料として好適である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) : 有機溶剤、

(B) : 1種又は2種以上の酸不安定基を有する高分子化合物が更に分子内及び／又は分子間でC—O—C基を有する架橋基により架橋されている重量平均分子量が1,000～500,000である2種以上の高分子化合物、

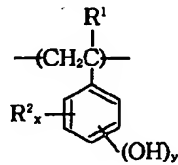
(C) : 酸発生剤

を含有してなることを特徴とするレジスト材料。

【請求項2】 (B) 成分の2種以上の高分子化合物が、重量平均分子量、酸不安定基含有率、架橋基含有率、酸不安定基種及び架橋基種のいずれかが異なる2種以上の高分子化合物である請求項1記載のレジスト材料。

【請求項3】 (D) 成分として、塩基性化合物を配合したことを特徴とする請求項1又は2記載のレジスト材料。

【請求項4】 (D) 成分として、脂肪族アミンを配合したことを特徴とする請求項3記載のレジスト材料。 *



(1)

(式中、R¹は水素原子又はメチル基を示し、R²は炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。また、xは0又は正の整数、yは正の整数であり、x+y≤5を満足する数である。)

【請求項7】 (B) 成分の2種以上の高分子化合物が、下記一般式(2)で示される繰り返し単位を有する高分子化合物のRで示されるフェノール性水酸基とアルケニルエーテル化合物もしくはハロゲン化アルキルエー※

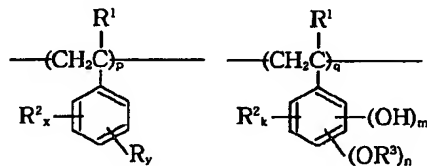
*【請求項5】 更に、(E)成分として、分子内に≡C—COOHで示される基を有する芳香族化合物を配合したことを特徴とする請求項1乃至4のいずれか1項記載のレジスト材料。

【請求項6】 (B) 成分の2種以上の高分子化合物が、下記一般式(1)で示される繰り返し単位を有する高分子化合物のフェノール性水酸基の一部の水素原子が1種又は2種以上の酸不安定基により部分置換され、かつ残りのフェノール性水酸基の一部とアルケニルエーテル化合物もしくはハロゲン化アルキルエーテル化合物との反応により得られる分子内及び／又は分子間でC—O—C基を有する架橋基により架橋されており、上記酸不安定基と架橋基との合計量が式(1)のフェノール性水酸基の水素原子全体の平均0モル%を超え80モル%以下の割合である重量平均分子量1,000～500,000の高分子化合物から選ばれるものである請求項1乃至5のいずれか1項記載のレジスト材料。

【化1】

※テル化合物との反応により得られる分子内及び／又は分子間でC—O—C基を有する架橋基により架橋されており、上記酸不安定基と架橋基との合計量が式(1)のフェノール性水酸基の水素原子全体の平均0モル%を超え80モル%以下の割合である重量平均分子量1,000～500,000の高分子化合物から選ばれるものである請求項6記載のレジスト材料。

【化2】



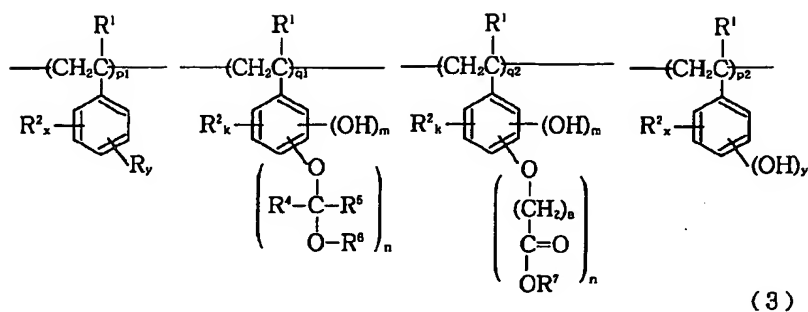
(2)

(式中、Rは水酸基又はOR³基を示し、少なくとも1個是水酸基である。R¹は水素原子又はメチル基を示し、R²は炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示し、R³は酸不安定基を示す。また、xは0又は正の整数、yは正の整数であり、x+y≤5を満足する数であり、kは0又は正の整数、mは0又は正の整数であり、nは正の整数であり、k+m+n≤5を満足する数である。p、qは正数であり、p+q=1を満足する数である。なお、nが2以上の場合、R³は互いに同一であっても異なってもよい。)

【請求項8】 (B) 成分の2種以上の高分子化合物

が、下記一般式(3)で示される繰り返し単位を有する高分子化合物のRで示されるフェノール性水酸基の水素原子がとれてその酸素原子が下記一般式(4a)又は(4b)で示されるC—O—C基を有する架橋基により分子内及び／又は分子間で架橋されており、上記酸不安定基と架橋基との合計量が式(1)のフェノール性水酸基の水素原子全体の平均0モル%を超え80モル%以下の割合である重量平均分子量1,000～500,000の高分子化合物から選ばれるものである請求項7記載のレジスト材料。

【化3】

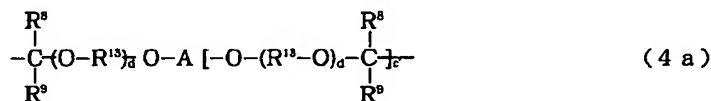


(3)

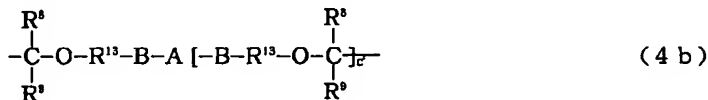
(式中、Rは水酸基又はOR³基を示し、少なくとも1個は水酸基である。R¹は水素原子又はメチル基を示し、R²は炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。R³は酸不安定基を示す。R⁴、R⁵は水素原子又は炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示し、R⁶は炭素数1～18のヘテロ原子を有していてもよい1価の炭化水素基を示し、R⁴とR⁵、R⁴とR⁶、R⁵とR⁶とは環を形成してもよく、環を形成する場合にはR⁴、R⁵、R⁶はそれぞれ炭素数1～18の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。R⁷は炭素数4～20の三級アルキル基、各アルキル基がそ*

*それぞれ炭素数1～6のトリアルキルシリル基、炭素数4～20のオキソアルキル基又は-CR⁴R⁵OR⁶で示される基を示す。p₁、p₂は正数、q₁、q₂は0又は正数であり、0 < p₁ / (p₁ + q₁ + q₂ + p₂) ≤ 0.8、0 ≤ q₁ / (p₁ + q₁ + q₂ + p₂) ≤ 0.8、0 ≤ q₂ / (p₁ + q₁ + q₂ + p₂) ≤ 0.8、p₁ + q₁ + q₂ + p₂ = 1を満足する数であるが、q₁とq₂が同時に0となることはない。aは0又は1～6の正の整数である。x、y、k、m、nはそれぞれ上記と同様の意味を示す。)

【化4】



(4a)



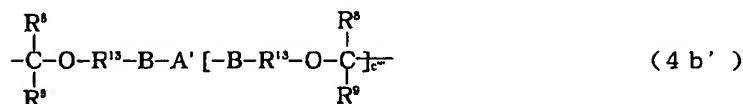
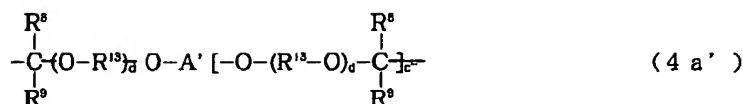
(4b)

(式中、R⁸、R⁹は水素原子又は炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。又は、R⁸とR⁹とは環を形成してもよく、環を形成する場合にはR⁸、R⁹は炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。R¹³は炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基、dは0又は1～10の整数である。Aは、c個の炭素数1～50の脂肪族もしくは脂環式飽和炭化水素基、芳香族炭化水素基又はヘテロ環基を示し、これらの基はヘテロ原子を介在していてもよく、またその炭素原子に結合する水素原子の一部が水酸基、

カルボキシル基、アシル基又はハロゲン原子によって置換されていてもよい。Bは-CO-O-、-NHCO-O-又は-NHCONH-を示す。cは2～8、c'は1～7の整数である。)

【請求項9】 一般式(4a)又は(4b)で示されるC-O-C基を有する架橋基が、下記一般式(4a')又は(4b')で示される請求項8記載のレジスト材料。

【化5】



(式中、 R^8 、 R^9 は水素原子又は炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。又は、 R^8 と R^9 とは環を形成してもよく、環を形成する場合には R^8 、 R^9 は炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。 R^{13} は炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基、 d は0又は1～5の整数である。 A' は、 c' 個の炭素数1～20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基、アルキルトリイル基、アルキルテトライル基、炭素数6～30のアリーレン基を示し、これらの基はヘテロ原子を介在していてもよく、またその炭素原子に結合する水素原子の一部が水酸基、カルボキシル基、アシル基又はハロゲン原子によって置換されていてもよい。 B は $-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{NHCO}-\text{O}-$ 又は $-\text{NHCONH}-$ を示す。 c' は2～4、 c'' は1～3の整数である。)

*

*【請求項10】 (C)成分として、オニウム塩、ジアゾメタン誘導体、グリオキシム誘導体及びイミドイルスルホネート誘導体から選ばれる少なくとも1種以上を配合したことを特徴とする請求項1乃至9のいずれか1項記載のレジスト材料。

【請求項11】 (F)：(B)成分とは別のベース樹脂として、下記一般式(1)で示される繰り返し単位を有する高分子化合物のフェノール性水酸基の水素原子を1種又は2種以上の酸不安定基により全体として平均0モル%以上80モル%以下の割合で部分置換した重量平均分子量3,000～300,000の高分子化合物を配合したことを特徴とする請求項1乃至10のいずれか1項記載のレジスト材料。

【化6】

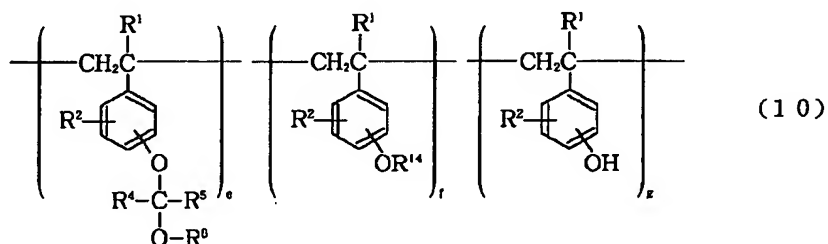


(式中、 R^1 は水素原子又はメチル基を示し、 R^2 は炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。また、 x は0又は正の整数、 y は正の整数であり、 $x+y \leq 5$ を満足する数である。)

【請求項12】 (F)成分として、下記一般式(1) ※

※0)で示される繰り返し単位を有する重量平均分子量が3,000～300,000の高分子化合物を配合したことを特徴とする請求項11記載のレジスト材料。

【化7】



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^6 は上記と同様の意味を示し、 R^{14} は $-\text{CR}^4\text{R}^5\text{OR}^6$ とは異なる酸不安定基であり、 e 、 f は0又は正数、 g は正数で、 $e+f+g=1$ であり、 $0 \leq e/(e+f+g) \leq 0.5$ 、 $0.4 \leq g/(e+f+g) \leq 0.9$ である。)

【請求項13】 更に、(G)：溶解制御剤を配合したことを特徴とする請求項1乃至12のいずれか1項記載のレジスト材料。

【請求項14】 更に、(H)：紫外線吸収剤を配合したことを特徴とする請求項1乃至13のいずれか1項記

載のレジスト材料。

【請求項15】 更に、(I)：アセチレンアルコール誘導体を配合したことを特徴とする請求項1乃至14のいずれか1項記載のレジスト材料。

【請求項16】 (i) 請求項1乃至15のいずれか1項に記載のレジスト材料を基板上に塗布する工程と、

(ii) 次いで加熱処理後、フォトリソを介して波長300nm以下の高エネルギー線もしくは電子線で露光する工程と、(iii) 必要に応じて加熱処理した後、現像液を用いて現像する工程とを含むことを特徴とするパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、1種又は2種以上の酸不安定基を有する高分子化合物が更に分子内及び／又は分子間でC-O-C基を有する架橋基により架橋されている高分子化合物の2種以上を組み合わせることでベース樹脂としてレジスト材料に配合することにより、露光前後のアルカリ溶解コントラストが大幅に高く、高感度で高解像性を有し、特に超LSI製造用の微細パターン形成材料として再現性に優れたレジスト材料及びパターン形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 近年、LSIの高集積化と高速度化に伴い、パターンルールの微細化が求められているなか、次世代の微細加工技術として遠紫外線リソグラフィが有望視されている。遠紫外線リソグラフィは、0.5μm以下の加工も可能であり、光吸収の低いレジスト材料を用いた場合、基板に対して垂直に近い側壁を有したパターン形成が可能になる。

【0003】 近年開発された酸を触媒とした化学増幅ボジ型レジスト材料（特公平2-27660号、特開昭63-27829号公報等記載）は、遠紫外線の光源として高輝度なKrFエキシマレーザーを利用し、感度、解像性、ドライエッチング耐性が高く、優れた特徴を有した遠紫外線リソグラフィに特に有望なレジスト材料として期待されている。

【0004】 このような化学増幅ボジ型レジスト材料としては、ベース樹脂、酸発生剤からなる二成分系、ベース樹脂、酸発生剤、酸不安定基を有する溶解制御剤からなる三成分系が知られている。

【0005】 例えば、特開昭62-115440号公報には、ポリ-4-tert-ブトキシスチレンと酸発生剤からなるレジスト材料が提案され、この提案と類似したものとして特開平3-223858号公報には分子内にtert-ブトキシ基を有する樹脂と酸発生剤からなる二成分系レジスト材料、更には特開平4-211258号公報にはメチル基、イソプロピル基、tert-ブチル基、テトラヒドロピラニル基、トリメチルシリル基

含有ポリヒドロキシスチレンと酸発生剤からなる二成分系のレジスト材料が提案されている。

【0006】 更に、特開平6-100488号公報には、ポリ〔3,4-ビス(2-テトラヒドロピラニルオキシ)スチレン〕、ポリ〔3,4-ビス(tert-ブトキシカルボニルオキシ)スチレン〕、ポリ〔3,5-ビス(2-テトラヒドロピラニルオキシ)スチレン〕等のポリジヒドロキシスチレン誘導体と酸発生剤からなるレジスト材料が提案されている。

【0007】 しかしながら、これらレジスト材料のベース樹脂は、酸不安定基を側鎖に有するものであり、酸不安定基がtert-ブチル基、tert-ブトキシカルボニル基のように強酸で分解されるものであると、空気中の塩基性化合物と反応して失活する結果、酸不安定基の分解が起こりにくくなり、そのレジスト材料のパターン形状がTトップ形状になり易い。一方、エトキシエチル基等のようなアルコキシアルキル基は弱酸で分解されるため、空気中の塩基性化合物の影響は少ないが、露光から加熱処理までの時間経過に伴ってパターン形状が著しく細るといふ欠点を有したり、側鎖に高い基を有しているため、耐熱性が下がったり、感度及び解像度が満足できるものではないなど、いずれも問題を有しており、未だ実用化に至っていないのが現状であり、このためこれら問題の改善が望まれる。

【0008】 なお、特開平8-305025号公報記載の高分子化合物は上記問題の改善を目的にしたものであるが、製造方法の特性上酸不安定基及び架橋基の置換基比率の設計が困難であり、また特開平8-253534号公報記載の架橋基の副生を招くという欠点を有している。即ち、レジスト組成物を設計するに当たり、酸発生剤、添加剤の選択及び添加量の設定により、様々なアルカリ溶解速度の高分子化合物を必要とし、更にその高分子化合物の製造の再現性が要求されるが、上記公報記載の製造方法では酸不安定基及び架橋基の選択の制約及び置換基比率の制約を受けざるを得ないという欠点を有している。

【0009】 本発明は上記事情に鑑みなされたもので、従来のレジスト材料を上回る高感度及び高解像度、露光余裕度、プロセス適応性、再現性を有し、プラズマエッチング耐性に優れ、しかもレジストパターン耐熱性にも優れたレジスト材料及びパターン形成方法を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】 本発明者は上記目的を達成するため鋭意検討を重ねた結果、後述する方法によって得られる重量平均分子量が1,000~500,000である分子内及び／又は分子間でC-O-C基を有する架橋基により架橋された1種又は2種以上の酸不安定基を有する高分子化合物の2種以上を組み合わせることでベース樹脂として用い、こ

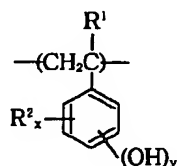
れに酸発生剤を配合したレジスト材料が、レジスト膜の溶解コントラストを高めること、更に塩基性化合物を配合することにより溶解コントラストカーブの傾きを向上させること、更にまた分子内に $\equiv\text{C}-\text{COOH}$ で示される基を有する芳香族化合物を配合したレジスト材料が、レジスト膜の溶解コントラストを高め、特に露光後の溶解速度を増大させること、更に、レジストのPED安定性を向上させ、窒化膜基板上でのエッジラフネスを改善させること、またアセチレンアルコール誘導体を配合することにより、塗布性、保存安定性を向上させ、高解像度、露光余裕度、プロセス適応性に優れ、実用性の高い、精密な微細加工に有利であり、超LSI用レジスト材料として非常に有効であることを知見した。特に、本発明の高分子化合物を少なくとも2種以上適宜組み合わせ用いることにより、デバイス製造における各層、言い換えれば各基板に応じたリソグラフィーで重要視される特徴を有する酸不安定基や分子内及び／又は分子間で $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 基を有する架橋基の導入を任意かつ容易に行うことができ、更にコントラストの向上や基板との密着性を改善するために異なる分子量の高分子化合物の導入を任意かつ容易に行うことができ、上記に示した効果を最大限発揮できることを知見した。従って、本発明の高分子化合物単独で用いた場合の高いコントラストという長所を打ち消すことなく、他の特徴を付加できるものである。

【0011】即ち、本発明は、下記のレジスト材料を提供する。

【0012】請求項1：

(A)：有機溶剤、

(B)：1種又は2種以上の酸不安定基を有する高分子化合物が更に分子内及び／又は分子間で $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 基を有する架橋基により架橋されている重量平均分子量が1,000～500,000である2種以上の高分子化*



(式中、 R^1 は水素原子又はメチル基を示し、 R^2 は炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。また、 x は0又は正の整数、 y は正の整数であり、 $x+y \leq 5$ を満足する数である。)

請求項7：(B)成分の2種以上の高分子化合物が、下記一般式(2)で示される繰り返し単位を有する高分子化合物のRで示されるフェノール性水酸基とアルケニルエーテル化合物もしくはハロゲン化アルキルエーテル化合物との反応により得られる分子内及び／又は分子間で

* 化合物、

(C)：酸発生剤

を含有してなることを特徴とするレジスト材料。

【0013】請求項2：(B)成分の2種以上の高分子化合物が、重量平均分子量、酸不安定基含有率、架橋基含有率、酸不安定基種及び架橋基種のいずれかが異なる2種以上の高分子化合物である請求項1記載のレジスト材料。

【0014】請求項3：(D)成分として、塩基性化合物を配合したことを特徴とする請求項1又は2記載のレジスト材料。

【0015】請求項4：(D)成分として、脂肪族アミンを配合したことを特徴とする請求項3記載のレジスト材料。

【0016】請求項5：更に、(E)成分として、分子内に $\equiv\text{C}-\text{COOH}$ で示される基を有する芳香族化合物を配合したことを特徴とする請求項1乃至4のいずれか1項記載のレジスト材料。

【0017】請求項6：(B)成分の2種以上の高分子化合物が、下記一般式(1)で示される繰り返し単位を有する高分子化合物のフェノール性水酸基の一部の水素原子が1種又は2種以上の酸不安定基により部分置換され、かつ残りのフェノール性水酸基の一部とアルケニルエーテル化合物もしくはハロゲン化アルキルエーテル化合物との反応により得られる分子内及び／又は分子間で $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 基を有する架橋基により架橋されており、上記酸不安定基と架橋基との合計量が式(1)のフェノール性水酸基の水素原子全体の平均0モル%を超え80モル%以下の割合である重量平均分子量1,000～500,000の高分子化合物から選ばれるものである請求項1乃至5のいずれか1項記載のレジスト材料。

【0018】

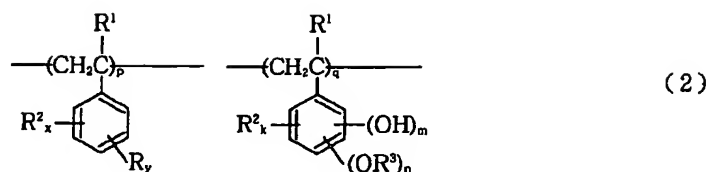
【化8】

(1)

$\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 基を有する架橋基により架橋されており、上記酸不安定基と架橋基との合計量が式(1)のフェノール性水酸基の水素原子全体の平均0モル%を超え80モル%以下の割合である重量平均分子量1,000～500,000の高分子化合物から選ばれるものである請求項6記載のレジスト材料。

【0019】

【化9】



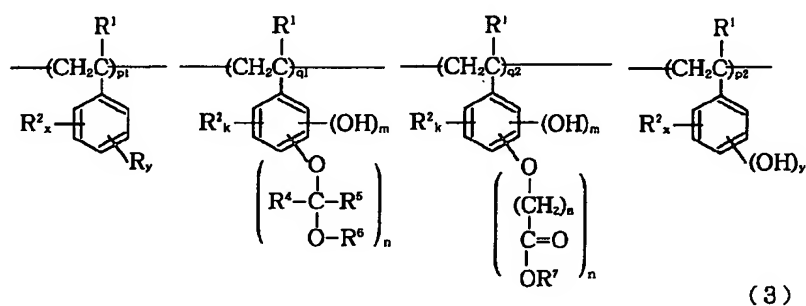
(式中、Rは水酸基又はOR³基を示し、少なくとも1個は水酸基である。R¹は水素原子又はメチル基を示し、R²は炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示し、R³は酸不安定基を示す。また、xは0又は正の整数、yは正の整数であり、x+y≤5を満足する数であり、kは0又は正の整数、mは0又は正の整数であり、nは正の整数であり、k+m+n≤5を満足する数である。p、qは正数であり、p+q=1を満足する数である。なお、nが2以上の場合、R³は互いに同一であっても異なってもよい。)

請求項8：(B)成分の2種以上の高分子化合物が、下記一般式(3)で示される繰り返し単位を有する高分子*

*化合物のRで示されるフェノール性水酸基の水素原子がとれてその酸素原子が下記一般式(4a)又は(4b)で示されるC—O—C基を有する架橋基により分子内及び/又は分子間で架橋されており、上記酸不安定基と架橋基との合計量が式(1)のフェノール性水酸基の水素原子全体の平均0モル%を超え80モル%以下の割合である重量平均分子量1,000～500,000の高分子化合物から選ばれるものである請求項7記載のレジスト材料。

[0020]

[化10]

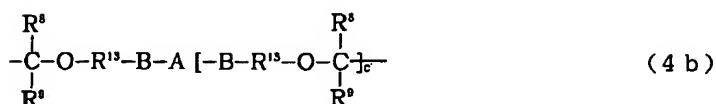
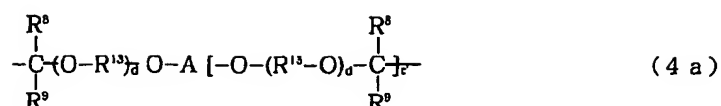


(式中、Rは水酸基又はOR³基を示し、少なくとも1個は水酸基である。R¹は水素原子又はメチル基を示し、R²は炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。R³は酸不安定基を示す。R⁴、R⁵は水素原子又は炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示し、R⁶は炭素数1～18のヘテロ原子を有していてもよい1価の炭化水素基を示し、R⁴とR⁵、R⁴とR⁶、R⁵とR⁶とは環を形成してもよく、環を形成する場合にはR⁴、R⁵、R⁶はそれぞれ炭素数1～18の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。R⁷は炭素数4～20の三級アルキル基、各アルキル基がそれぞれ炭素数1～6のトリアルキルシリル基、炭素数4

～20のオキソアルキル基又は—CR⁴R⁵OR⁶で示される基を示す。p₁、p₂は正数、q₁、q₂は0又は正数であり、0<p₁/(p₁+q₁+q₂+p₂)≤0.8、0≤q₁/(p₁+q₁+q₂+p₂)≤0.8、0≤q₂/(p₁+q₁+q₂+p₂)≤0.8、p₁+q₁+q₂+p₂=1を満足する数であるが、q₁とq₂が同時に0となることはない。aは0又は1～6の正の整数である。x、y、k、m、nはそれぞれ上記と同様の意味を示す。)

[0021]

[化11]



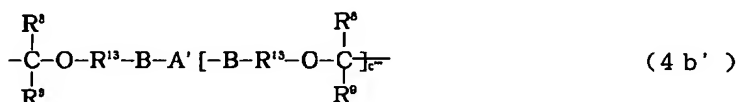
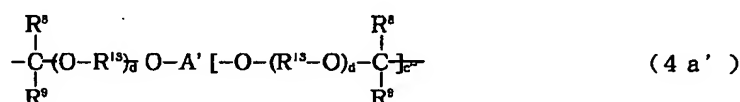
(式中、R⁸、R⁹は水素原子又は炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。又は、R⁸とR⁹とは環を形成してもよく、環を形成する場合にはR⁸、R⁹は炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。R¹³は炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基、dは0又は1～10の整数である。Aは、c個の炭素数1～50の脂肪族もしくは脂環式飽和炭化水素基、芳香族炭化水素基又はヘテロ環基を示し、これらの基はヘテロ原子を介在していてもよく、またその炭素原子に結合する水素原子の一部が水酸基、*20

*カルボキシル基、アシル基又はハロゲン原子によって置換されていてもよい。Bは-CO-O-、-NHCO-O-又は-NHCONH-を示す。cは2～8、c'は1～7の整数である。)

請求項9：一般式(4a)又は(4b)で示されるC-O-C基を有する架橋基が、下記一般式(4a')又は(4b')で示される請求項8記載のレジスト材料。

【0022】

【化12】



(式中、R⁸、R⁹は水素原子又は炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。又は、R⁸とR⁹とは環を形成してもよく、環を形成する場合にはR⁸、R⁹は炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。R¹³は炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基、dは0又は1～5の整数である。A'は、c'個の炭素数1～20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基、アルキルトリイル基、アルキルテトライル基、炭素数6～30のアリーレン基を示し、これらの基はヘテロ原子を介在していてもよく、またその炭素原子に結合する水素原子の一部が水酸基、カルボキシル基、アシル基又はハロゲン原子によって置換されていてもよい。Bは-CO-O-、-NHCO-O-又は-NHCONH-を示す。c'は2～4、c'は1～3の整数である。)

請求項10：(C)成分として、オニウム塩、ジアゾメ

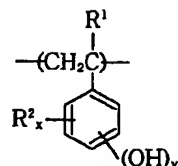
タン誘導体、グリオキシム誘導体及びイミドイルスルホネート誘導体から選ばれる少なくとも1種以上を配合したことを特徴とする請求項1乃至9のいずれか1項記載のレジスト材料。

【0023】請求項11：

(F)：(B)成分とは別のベース樹脂として、下記一般式(1)で示される繰り返し単位を有する高分子化合物のフェノール性水酸基の水素原子を1種又は2種以上の酸不安定基により全体として平均0モル%以上80モル%以下の割合で部分置換した重量平均分子量3,000～300,000の高分子化合物を配合したことを特徴とする請求項1乃至10のいずれか1項記載のレジスト材料。

【0024】

【化13】



(1)

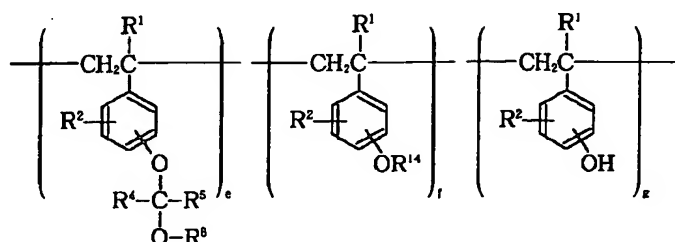
(式中、 R^1 は水素原子又はメチル基を示し、 R^2 は炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。また、 x は0又は正の整数、 y は正の整数であり、 $x+y \leq 5$ を満足する数である。)

請求項12：(F)成分として、下記一般式(10)で*

*示される繰返し単位を有する重量平均分子量が3,000～300,000の高分子化合物を配合したことを特徴とする請求項1記載のレジスト材料。

【0025】

【化14】



(10)

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^6 は上記と同様の意味を示し、 R^{14} は $-CR^4R^5OR^6$ とは異なる酸不安定基であり、 e 、 f は0又は正数、 g は正数で、 $e+f+g=1$ であり、 $0 \leq e/(e+f+g) \leq 0.5$ 、 $0.4 \leq g/(e+f+g) \leq 0.9$ である。)

請求項13：更に、(G)：溶解制御剤を配合したことを特徴とする請求項1乃至12のいずれか1項記載のレジスト材料。

【0026】請求項14：更に、(H)：紫外線吸収剤を配合したことを特徴とする請求項1乃至13のいずれか1項記載のレジスト材料。

【0027】請求項15：更に、(I)：アセチレンアルコール誘導体を配合したことを特徴とする請求項1乃至14のいずれか1項記載のレジスト材料。

【0028】また、本発明は、(i)請求項1乃至15のいずれか1項に記載のレジスト材料を基板上に塗布する工程と、(ii)次いで加熱処理後、フォトマスクを介して波長300nm以下の高エネルギー線もしくは電子線で露光する工程と、(iii)必要に応じて加熱処理した後、現像液を用いて現像する工程とを含むことを特徴とするパターン形成方法を提供する。

【0029】ここで、上記のような高分子化合物をベース樹脂としてレジスト材料に配合した場合、この高分子化合物は、特にC-O-C基を有する架橋基によって架橋されているため、溶解阻止性が大きく、露光後の溶解コントラストも大きいという利点を有している。

【0030】即ち、側鎖にアルコキシアルキル基が単独に付加したポリマーの場合、弱い酸により脱離反応が進行することからT-トップ形状にはなり難いが、上述したように酸に対して敏感であるために露光から加熱処理

までの時間経過に伴ってパターン形状が著しく細るという欠点がある。また、アルカリに対する溶解阻止効果が低いために、溶解コントラストを得るには高置換率体を使用しなければならず、耐熱性に欠けるという欠点を有するものである。一方、フェノール性水酸基の側鎖をtert-ブトキシカルボニル基で保護したポリマーの場合、これをレジスト材料に配合すると、アルカリ溶解阻止性は良くなり、低置換率で溶解コントラストが得られたり、耐熱性が良いという長所を有しているが、脱離させてアルカリ可溶性にするためにはトリフルオロメタンスルホン酸等の強い酸を発生させる酸発生剤が必要であり、そのような酸を使用すると上述したようにT-トップ形状になり易いという欠点を有するものとなる。

【0031】このようなポリマーに対して、上述したようにフェノール性水酸基の一部とアルケニルエーテル化合物もしくはハロゲン化アルキルエーテル化合物との反応によって得られるような分子内及び/又は分子間でC-O-C基を有する架橋基で架橋させた高分子化合物を用いたレジスト材料は、側鎖をアセタール基で保護したポリマーにおける耐熱性が低いという欠点、tert-ブトキシカルボニル基で保護したポリマーにおけるT-トップ形状を形成し易いという欠点を解消するものである。

【0032】一方、本発明のレジスト材料に用いる高分子化合物の効果として、本発明に係る高分子化合物は酸に不安定であるC-O-C基を有する架橋基によって架橋され、酸不安定基によって保護されているため、レジスト膜の未露光部における重量平均分子量及びアルカリ現像液に対する溶解性が変化することはないが、レジスト膜の露光部の重量平均分子量は、発生した酸による分

解を経て、更には酸不安定基の脱離を伴って架橋基及び酸不安定基によって保護する前のアルカリ可溶性ベース樹脂の重量平均分子量に戻るため、アルカリ溶解速度が未露光部に比べ大きく増大することから溶解コントラストを高めることができ、結果として高解像度化が達成できるものである。

【0033】また、C—O—C基を有する架橋基が酸によって分解されると、アルコール化合物（ジオール、トリオール、ポリオール化合物等）が生成されるが、その親水性基によりアルカリ現像液との親和性が向上し、結果として高解像度化が達成できる。

【0034】更に、レジスト組成物を設計するに当たり、酸発生剤、添加剤の選択及び添加量の設定により、様々なアルカリ溶解速度の高分子化合物を必要とし、更にその高分子化合物の製造の再現性が要求されるが、上記高分子化合物を用いることにより酸不安定基及び架橋基の選択の制約及び置換基比率の制約を受けずに設計することが可能である。

【0035】即ち、上記高分子化合物をベース樹脂として使用したレジスト材料は、T—トップ形状になり易い、パターン形状が細る、耐熱性に欠けるという問題が従来のものより極めて少なく、レジスト膜の溶解コントラストを高めることが可能であり、結果的に高感度及び高解像性を有し、かつパターンの寸法制御、パターンの形状コントロールを組成により任意に行うことが可能であり、プロセス適応性、再現性にも優れたレジスト材料となるものである。

【0036】特に、本発明に係るベース樹脂としての高分子化合物を重量平均分子量、酸不安定基含有率、架橋*

*基含有率、酸不安定基種及び架橋基種などのいずれかが異なる2種以上を組み合わせる用いることにより、孤立ライン、ドットパターン等の残しパターンの強調とラインアンドスペースに代表される密パターン、コンタクトホール等の抜きパターンの強調という相反するレジスト組成物の設計に当たり、相反する要求であるレジスト組成物の長所を損なうことなく両立させ設計できる。

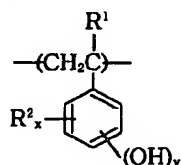
【0037】更に、耐熱性を落とすことなく露光部の溶解速度を向上させるために、即ちコントラストの向上を目的に、酸不安定基により架橋された低分子量の樹脂の導入を任意かつ容易に行うことができる。また、基板との密着性を改善することができるものである。

【0038】以下、本発明につき更に詳細に説明すると、本発明の新規レジスト材料に用いる高分子化合物は、1種又は2種以上の酸不安定基を有する高分子化合物が、更に分子内及び／又は分子間でC—O—C基を有する架橋基により架橋されている重量平均分子量が1,000～500,000の高分子化合物である。

【0039】上記高分子化合物は、下記一般式(1)で示される繰り返し単位を有する高分子化合物のフェノール性水酸基の一部の水素原子が酸不安定基により部分置換され、かつ残りのフェノール性水酸基の一部とアルケニルエーテル化合物もしくはハロゲン化アルキルエーテル化合物との反応により得られる分子内及び／又は分子間でC—O—C基を有する架橋基により架橋されている高分子化合物とすることができる。

【0040】

【化15】



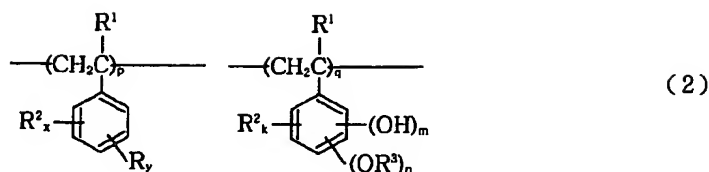
(1)

【0041】ここで、R¹は水素原子又はメチル基を示し、R²は炭素数1～8、好ましくは1～5、更に好ましくは1～3の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示し、直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基等を例示できる。また、xは0又は正の整数、yは正の整数であり、x+y ≤ 5を満足するものであるが、yは1～3、特に1～2であることが好ましい。

【0042】本発明に係る高分子化合物は、具体的には下記一般式(2)で示される繰り返し単位を有する高分子化合物のRで示されるフェノール性水酸基の一部とアルケニルエーテル化合物もしくはハロゲン化アルキルエーテル化合物との反応により得られる分子内及び／又は分子間でC—O—C基を有する架橋基により架橋されている高分子化合物とすることができる。

【0043】

【化16】



(式中、Rは水酸基又はOR³基を示し、少なくとも1個は水酸基である。R¹は水素原子又はメチル基を示し、R²は炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示し、R³は酸不安定基を示す。また、xは0又は正の整数、yは正の整数であり、x+y≤5を満足する数であり、kは0又は正の整数、mは0又は正の整数であり、nは正の整数であり、k+m+n≤5を満足する数である。p、qは正数であり、p+q=1を満足する数である。なお、nが2以上の場合、R³は互いに同一であっても異なってもよい。)

【0044】ここで、R¹、R²の具体例、yの好適範囲*

*は上述した通りであり、nは1～2、mは0～1であることが好ましい。

【0045】上記フェノール性水酸基の水素原子と置換される酸不安定基或いはR³の酸不安定基としては、種々選定されるが、特に下記式(5)、(6)で示される基、炭素数4～20の三級アルキル基、各アルキル基がそれぞれ炭素数1～6のトリアルキルシリル基、炭素数4～20のオキソアルキル基等であることが好ましい。

【0046】

【化17】



【0047】式中、R⁴、R⁵は水素原子又は炭素数1～8、好ましくは1～6、更に好ましくは1～5の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示し、R⁶は炭素数1～18、好ましくは1～10、更に好ましくは1～8の酸素原子等のヘテロ原子を有していてもよい1価の炭化水素基を示し、R⁴とR⁵、R⁴とR⁶、R⁵とR⁶とは環を形成してもよく、環を形成する場合にはR⁴、R⁵、R⁶はそれぞれ炭素数1～18、好ましくは1～10、更に好ましくは1～8の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。R⁷は炭素数4～20、好ましくは4～15、更に好ましくは4～10の三級アルキル基、各アルキル基がそれぞれ炭素数1～6、好ましくは1～4のトリアルキルシリル基、炭素数4～20、好ましくは4～15、更に好ましくは4～10のオキソアルキル基又は-CR⁴R⁵OR⁶で示される基を示す。また、aは0～6の整数である。

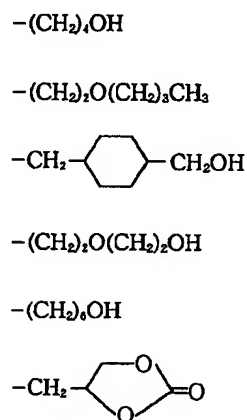
【0048】R⁴、R⁵の炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基としては、R²で説明したものと同様の基が挙げられる。

【0049】R⁶としては、直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、フェニル基、p-メチルフェニル基、p-エチルフェニル基、p-メトキシフェニル基等のアルコキシ置換フェニル基等の非置換又は置換アリール基、ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基等や、これらの基に酸素原子を有する、或いは炭素原子に結合する水

素原子が水酸基に置換されたり、2個の水素原子が酸素原子で置換されてカルボニル基を形成する下記式で示されるようなアルキル基等の基を挙げることができる。

【0050】

【化18】



【0051】また、R⁷の炭素数4～20の三級アルキル基としては、tert-ブチル基、1-メチルシクロヘキシル基、2-(2-メチル)アダマンチル基、tert-アミル基等を挙げることができる。

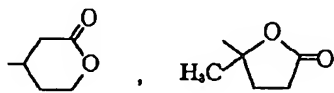
【0052】R⁷の各アルキル基がそれぞれ炭素数1～

21

6のトリアルキルシリル基としては、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、ジメチル-tert-ブチルシリル基等が挙げられる。R⁷の炭素数4~20のオキソアルキル基としては、3-オキソアルキル基、又は下記式で示される基等が挙げられる。

【0053】

【化19】



【0054】上記式(5)で示される酸不安定基として、具体的には、例えば1-メトキシエチル基、1-エトキシエチル基、1-n-プロポキシエチル基、1-イソプロポキシエチル基、1-n-ブトキシエチル基、1-イソブトキシエチル基、1-sec-ブトキシエチル基、1-tert-ブトキシエチル基、1-tert-アミロキシエチル基、1-エトキシ-n-プロピル基、1-シクロヘキシロキシエチル基、メトキシプロピル基、エトキシプロピル基、1-メトキシ-1-メチル-エチル基、1-エトキシ-1-メチル-エチル基等の直*

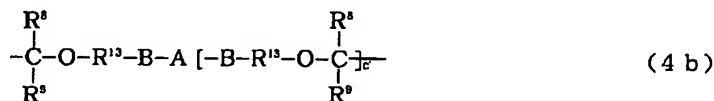
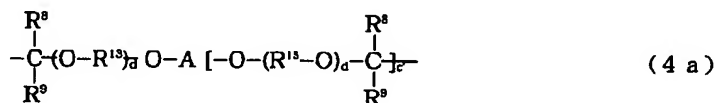
22

*鎖状もしくは分岐状アセタール基、テトラヒドロフラン基、テトラヒドロピラニル基等の環状アセタール基等が挙げられ、好ましくはエトキシエチル基、ブトキシエチル基、エトキシプロピル基が挙げられる。一方、上記式(6)の酸不安定基として、例えばtert-ブトキシカルボニル基、tert-ブトキシカルボニルメチル基、tert-アミロキシカルボニル基、tert-アミロキシカルボニルメチル基、1-エトキシエトキシカルボニルメチル基、2-テトラヒドロピラニルオキシカルボニルメチル基、2-テトラヒドロフランオキシカルボニルメチル基等が挙げられる。また、酸不安定基としての炭素数4~20の三級アルキル基、各アルキル基がそれぞれ炭素数1~6のトリアルキルシリル基、炭素数4~20のオキソアルキル基としては、R⁷で説明したのと同様の基が挙げられる。

【0055】更に、上記C-O-C基を有する架橋基としては、下記一般式(4a)又は(4b)で示される基、好ましくは(4a')又は(4b')を挙げることができる。

【0056】

【化20】

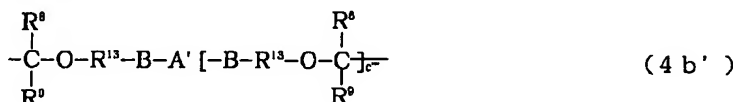
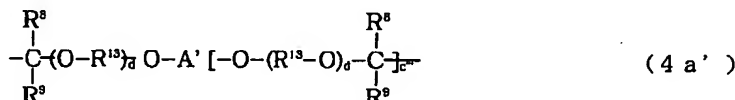


(式中、R⁸、R⁹は水素原子又は炭素数1~8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。又は、R⁸とR⁹とは環を形成してもよく、環を形成する場合にはR⁸、R⁹は炭素数1~8の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。R¹³は炭素数1~10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基、dは0又は1~10の整数である。Aは、c個の炭素数1~50の脂肪族もしくは脂環式飽和炭化水素基、芳香族炭化水素基又はヘテロ環基を※

※示し、これらの基はヘテロ原子を介在していてもよく、またその炭素原子に結合する水素原子の一部が水酸基、カルボキシル基、アシル基又はハロゲン原子によって置換されていてもよい。Bは-CO-O-、-NHCO-O-又は-NHCONH-を示す。cは2~8、c'は1~7の整数である。)

【0057】

【化21】



(式中、R⁸、R⁹は水素原子又は炭素数1~8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。又は、R⁸と

R⁹とは環を形成してもよく、環を形成する場合には R⁸、R⁹は炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。R¹³は炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基、dは0又は1～5の整数である。A' は、c' 価の炭素数1～20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基、アルキルトリイル基、アルキルテトライル基、炭素数6～30のアリーレン基を示し、これらの基はヘテロ原子を介在していてもよく、またその炭素原子に結合する水素原子の一部が水酸基、カルボキシル基、アシル基又はハロゲン原子によって置換されていてもよい。Bは-CO-O-、-NHCO-O-又は-NHCONH-を示す。c' ' は2～4、c' ' ' は1～3の整数である。)

【0058】ここで、炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基としては上述したものと同様のものを例示することができる。また、R¹³の炭素数1～10*

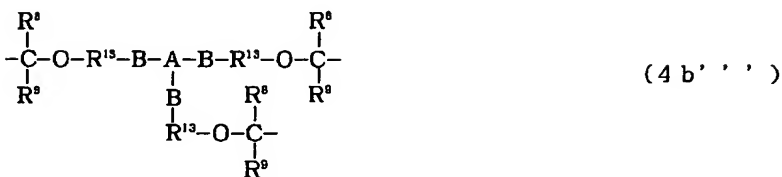
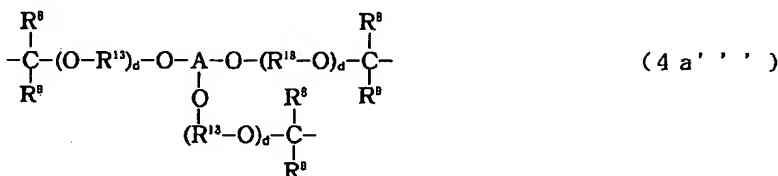
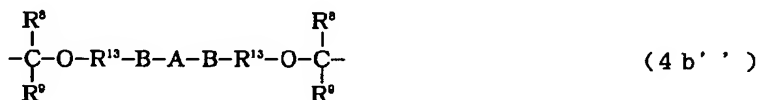
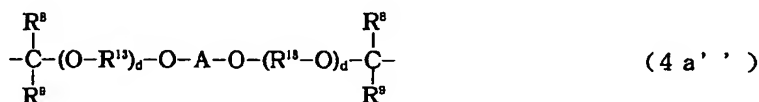
*の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、イソプロピレン基、n-ブチレン基、イソブチレン基、シクロヘキシレン基、シクロペンチレン基等を例示することができる。なお、Aの具体例は後述する。この架橋基(4a)、

(4b)は、後述するアルケニルエーテル化合物、ハロゲン化アルキルエーテル化合物に由来する。

【0059】架橋基は、上記式(4a)、(4b)のc' の値から明らかなように、2価に限られず、3価～8価の基でもよい。例えば、2価の架橋基としては、下記式(4a' ')、(4b' ')、3価の架橋基としては、下記式(4a' ' ')、(4b' ' ')で示されるものが挙げられる。

【0060】

【化22】

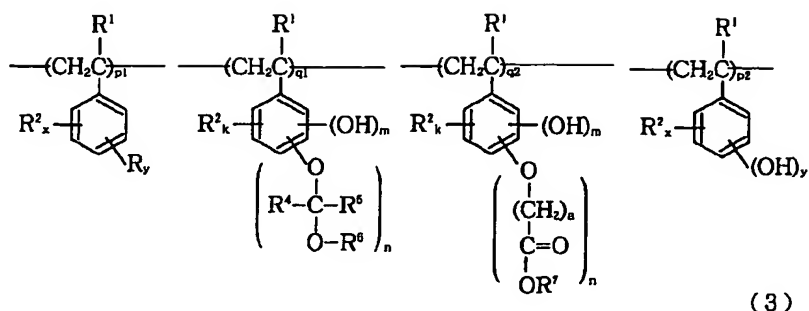


【0061】本発明に係る高分子化合物としては、具体的な例として、下記一般式(3)で示される繰り返し単位を有する高分子化合物のRで示されるフェノール性水酸基の水素原子がとれてその酸素原子が上記一般式(4a)又は(4b)で示されるC-O-C基を有する架橋

基により分子内及び/又は分子間で架橋されている高分子化合物を挙げることができる。

【0062】

【化23】



(3)

(式中、Rは水酸基又はOR³基を示し、少なくとも1個は水酸基である。R¹は水素原子又はメチル基を示し、R²は炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。R³は酸不安定基を示す。R⁴、R⁵は水素原子又は炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示し、R⁶は炭素数1～18のヘテロ原子を有していてもよい1価の炭化水素基を示し、R⁴とR⁵、R⁴とR⁶、R⁵とR⁶とは環を形成してもよく、環を形成する場合にはR⁴、R⁵、R⁶はそれぞれ炭素数1～18の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。R⁷は炭素数4～20の三級アルキル基、各アルキル基がそれぞれ炭素数1～6のトリアルキルシリル基、炭素数4～20のオキソアルキル基又は-CR⁴R⁵OR⁶で示される基を示す。p₁、p₂は正数、q₁、q₂は0又は正数であり、 $0 < p_1 / (p_1 + q_1 + q_2 + p_2) \leq 0.8$ 、 $0 \leq q_1 / (p_1 + q_1 + q_2 + p_2) \leq 0.8$ 、 $0 \leq q_2 / (p_1 + q_1 + q_2 + p_2) \leq 0.8$ 、*

* $p_1 + q_1 + q_2 + p_2 = 1$ を満足する数であるが、q₁とq₂が同時に0となることはない。aは0又は1～6の正の整数である。x、y、k、m、nはそれぞれ上記と同様の意味を示す。なお、 $p_1 + p_2 = p$ 、 $q_1 + q_2 = q$ である。)

【0063】ここで、R、R¹～R⁷、x、y、k、m、n、aの具体例、好適範囲は上記の通りである。また、p₁、p₂は正数、q₁、q₂は0又は正数であり、 $0 < p_1 / (p_1 + q_1 + q_2 + p_2) \leq 0.8$ 、 $0 \leq q_1 / (p_1 + q_1 + q_2 + p_2) \leq 0.8$ 、 $0 \leq q_2 / (p_1 + q_1 + q_2 + p_2) \leq 0.8$ 、 $p_1 + q_1 + q_2 + p_2 = 1$ を満足する数であるが、q₁とq₂が同時に0となることはない。

【0064】より好ましくは、p₁、p₂、q₁、q₂の値は下記の通りである。

【0065】

【数1】

$$0 < \frac{p_1}{p_1 + q_1 + p_2 + q_2} \leq 0.4, \text{特に} 0.002 \leq \frac{p_1}{p_1 + q_1 + p_2 + q_2} \leq 0.2$$

$$0 \leq \frac{q_1}{p_1 + q_1 + p_2 + q_2} \leq 0.6, \text{特に} 0 \leq \frac{q_1}{p_1 + q_1 + p_2 + q_2} \leq 0.4$$

$$0 \leq \frac{q_2}{p_1 + q_1 + p_2 + q_2} \leq 0.6, \text{特に} 0 \leq \frac{q_2}{p_1 + q_1 + p_2 + q_2} \leq 0.4$$

$$0.4 \leq \frac{p_2}{p_1 + q_1 + p_2 + q_2} < 1, \text{特に} 0.5 \leq \frac{p_2}{p_1 + q_1 + p_2 + q_2} \leq 0.9$$

$$0 < \frac{q_1 + q_2}{p_1 + q_1 + p_2 + q_2} \leq 0.6, \text{特に} 0.1 \leq \frac{q_1 + q_2}{p_1 + q_1 + p_2 + q_2} \leq 0.4$$

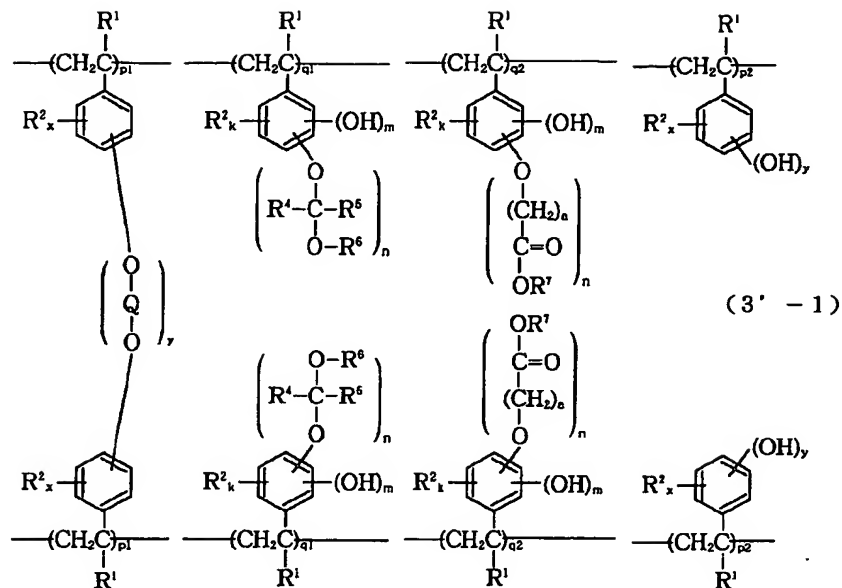
また、 $q_1 / (q_1 + q_2)$ は0～1、より好ましくは0.5～1、更に好ましくは0.7～1であることが望ましい。

【0066】この高分子化合物の例としては、下記式

(3' - 1)、(3' - 2)で示されるものを挙げることができる。

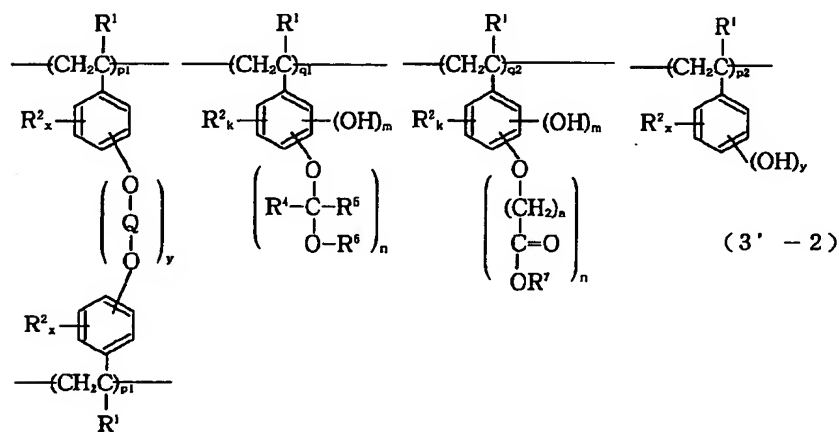
【0067】

【化24】



【0068】

* * 【化25】



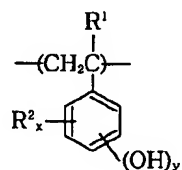
【0069】なお、式(3'-1)は分子間結合、式(3'-2)は分子内結合をしている状態を示し、これらはそれぞれ単独で又は混在していてもよい。

【0070】但し、QはC-O-C基を有する架橋基、典型的には上記式(4a)又は(4b)で示される架橋基、特に式(4a'')、(4b'')や(4

※a'')、(4b'')、好ましくは(4a')、(4b')で示される架橋基である。この場合、架橋基が3個以上の場合、上記式(3)において、下記の単位(1)の3個以上にQが結合したものとなる。

【0071】

※ 【化26】



【0072】本発明の高分子化合物は、そのフェノール性水酸基の水素原子の一部が酸不安定基及び上記C—O—C基を有する架橋基で置換されているものであるが、より好ましくは、式(1)の化合物のフェノール性水酸基の水素原子全体に対して酸不安定基と架橋基との合計が平均0モル%を超え80モル%以下、特に2~50モル%であることが好ましい。

【0073】この場合、C—O—C基を有する架橋基の割合は平均0モル%を超え、80モル%以下、特に0、2~20モル%が好ましい。0モル%となると、アルカリ溶解速度のコントラストが小さくなり、架橋基の長所を引き出すことができなくなり、解像度が悪くなる。一方、80モル%を超えると、架橋しすぎてゲル化し、アルカリに対して溶解性がなくなったり、アルカリ現像の際に膜厚変化や膜内応力又は気泡の発生を引き起こしたり、親水基が少なくなるために基板との密着性に劣る場合がある。

【0074】また、酸不安定基の割合は、平均0モル%を超え、80モル%以下、特に10~50モル%が好ましい。0モル%になるとアルカリ溶解速度のコントラストが小さくなり、解像度が悪くなる。一方、80モル%を超えるとアルカリに対する溶解性がなくなったり、アルカリ現像の際に現像液との親和性が低くなり、解像性が劣る場合がある。

【0075】なお、C—O—C基を有する架橋基及び酸不安定基はその値を上記範囲内で適宜選定することによりパターン寸法制御、パターンの形状コントロールを任意に行うことができる。本発明の高分子化合物において、C—O—C基を有する架橋基及び酸不安定基の含有量は、レジスト膜の溶解速度のコントラストに影響し、パターン寸法制御、パターン形状等のレジスト材料の特性にかかわるものである。

【0076】本発明に係る高分子化合物は、それぞれ重量平均分子量が、1,000~500,000、好ましくは3,000~50,000である必要がある。重量平均分子量が1,000に満たないとレジスト材料が耐熱性に劣るものとなり、500,000を超えるとアルカリ溶解性が低下し、解像性が劣化してしまうからである。

【0077】更に、本発明に係る高分子化合物において、架橋される前のベース樹脂の分子量分布(Mw/Mn)が広い場合は低分子量や高分子量のポリマーが存在

するために架橋数の設計がしづらく、同じ性能を持ったレジスト材料を製造するのが困難となる場合がある。それ故、パターンルールが微細化するに従ってこのような分子量、分子量分布の影響が大きくなり易いことから、微細なパターン寸法に好適に用いられるレジスト材料を得るには、分子量分布が1.0~1.5、特に1.0~1.3と狭分散であることが好ましい。ただし、これらに限定されるものではなく、分子量分布が1.5より大きいものを使用することも勿論可能である。

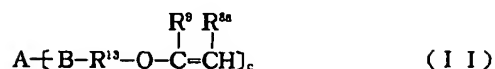
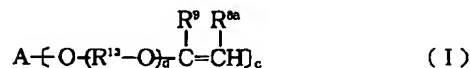
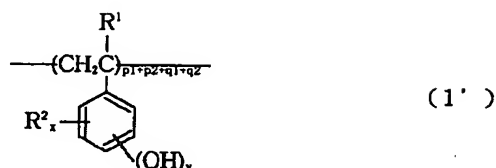
10 【0078】本発明に係る高分子化合物を製造する方法としては、例えば一般式(1)で示される繰り返し単位を有する高分子化合物のフェノール性水酸基に一般式(5)で示される酸不安定基を導入し、単離後、アルケニルエーテル化合物もしくはハロゲン化アルキルエーテル化合物との反応により分子内及び／又は分子間でC—O—C基を有する架橋基により架橋させる方法、或いはアルケニルエーテル化合物もしくはハロゲン化アルキルエーテル化合物との反応により分子内及び／又は分子間でC—O—Cで示される基により架橋させ、単離後、一
20 般式(5)で示される酸不安定基を導入する方法、或いはアルケニルエーテル化合物もしくはハロゲン化アルキルエーテル化合物との反応と一般式(5)で示される酸不安定基の導入を一括に行う方法が挙げられるが、アルケニルエーテル化合物もしくはハロゲン化アルキルエーテル化合物との反応と一般式(5)で示される酸不安定基の導入を一括に行う方法が好ましい。また、これによって得られた高分子化合物に、必要に応じて一般式
30 (6)で示される酸不安定基、三級アルキル基、トリアルキルシリル基、オキソアルキル基等の導入を行うことも可能である。

【0079】具体的には、第1方法として、式(1')で示される繰り返し単位を有する高分子化合物と、下記一般式(I)又は(II)で示されるアルケニルエーテル化合物と、下記一般式(5a)で示される化合物を用いる方法、第2方法として、式(1')で示される繰り返し単位を有する高分子化合物と、下記一般式(VI I)又は(VI I I)で示されるハロゲン化アルキルエーテル化合物と、下記一般式(5b)で示される化合物を用いる方法が挙げられる。

40 【0080】

【化27】

第1方法



【0081】ここで、 R^1 、 R^2 、 R^9 、 x 、 y 及び $p1$ 、 $p2$ 、 $q1$ 、 $q2$ は上記と同様の意味を示し、 $p1 + p2 + q1 + q2 = 1$ である。また、 R^5 、 R^6 は上記と同様の意味を示し、 R^{8a} 、 R^{8b} は水素原子又は炭素数1～7の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。

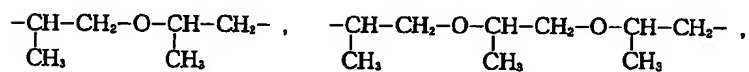
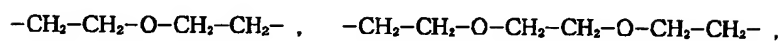
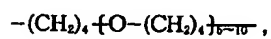
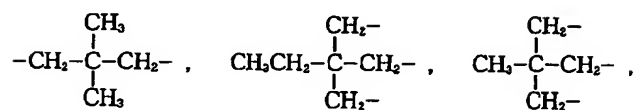
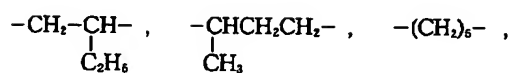
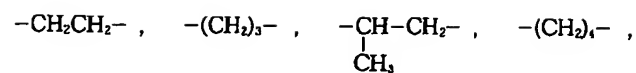
【0082】更に、式(I)又は(II)で示されるビニルエーテル化合物において、Aはc価(cは2～8を示す)の炭素数1～50の脂肪族もしくは脂環式飽和炭化水素基、芳香族炭化水素基又はヘテロ環基を示し、これらの基はヘテロ原子を介在していてもよく、またその炭素原子に結合する水素原子の一部が水酸基、カルボキシル基、アシル基又はハロゲン原子によって置換されていてもよい。Bは $-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{NHCO}-\text{O}-$ 又は $-\text{NHCONH}-$ を示し、 R^{13} は炭素数1～10の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示し、dは0又は1～10の整数を示す。

【0083】具体的には、Aのc価の炭化水素基は炭素数1～50、好ましくは1～40のO、NH、N(CH₃)、S、SO₂等のヘテロ原子が介在してもよい非置換又は水酸基、カルボキシル基、アシル基又はフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子置換のアルキレン基、炭素数6～50、好ましくは6～40、更に好ましくは6～20のアリーレン基、これらアルキレン基とアリーレン基とが結合した基、上記各基の炭素原子に結合した水素原子が脱離したc' ' ' 価(c' ' ' は3～8の整数)の基が挙げられ、更にc価のヘテロ環基、このヘテロ環基と上記炭化水素基とが結合した基などが挙げられる。

【0084】具体的に例示すると、Aとして下記のもの

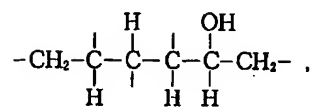
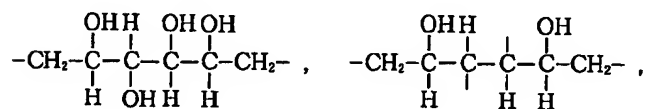
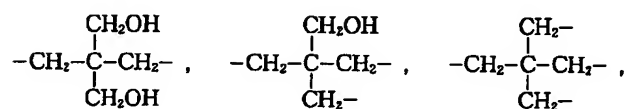
【0085】

【化28】



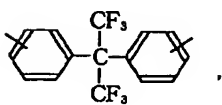
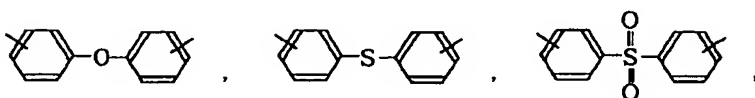
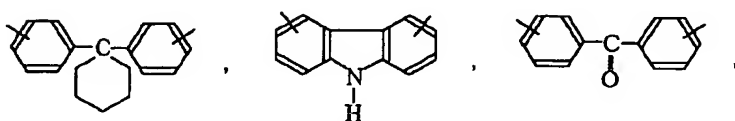
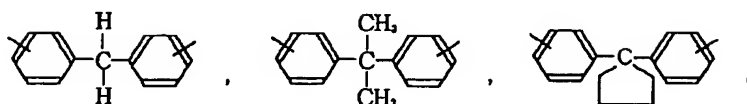
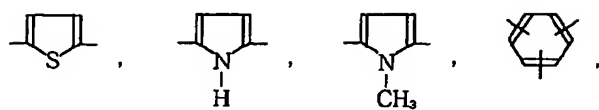
【0086】

* * 【化29】



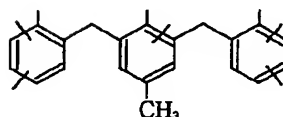
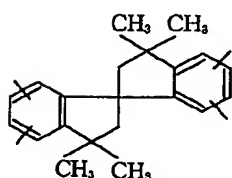
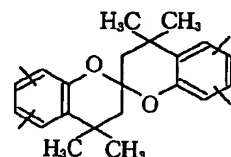
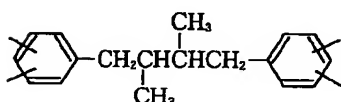
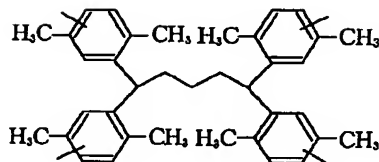
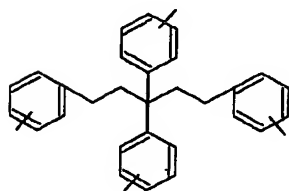
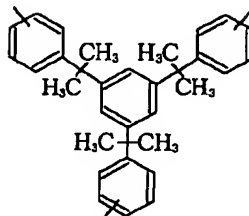
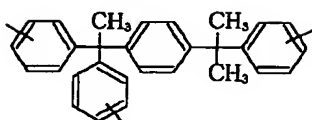
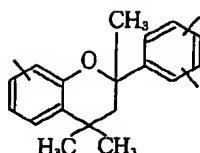
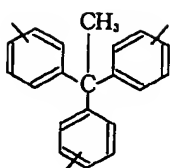
【0087】

【化30】



【0088】

【化31】



【0089】一般式 (I) で示される化合物は、例えば、Stephen. C. Lapin, Polymer Paint Colour Journal. 179 (4237)、321 (1988) に記載されている方法、即ち多価アルコールもしくは多価フェノールとアセチレンとの反応、又は多価アルコールもしくは多価フェノールとハロゲン化アルキルビニルエーテルとの反応により合成することができる。

【0090】式 (I) の化合物の具体例として、エチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコー

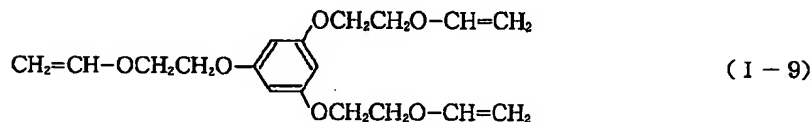
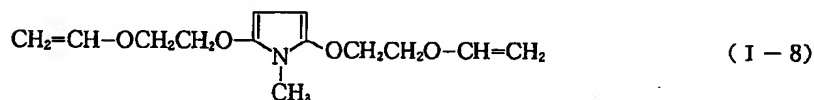
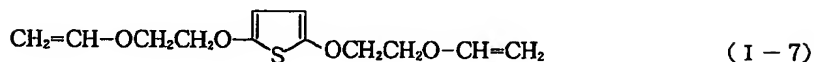
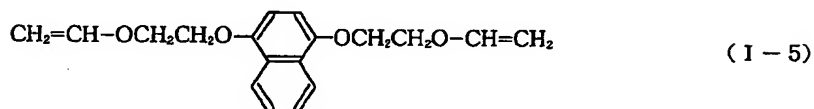
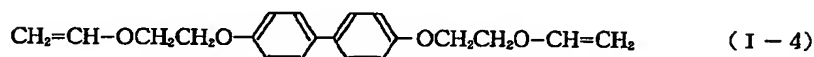
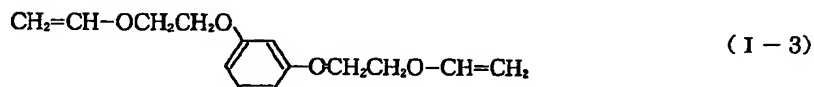
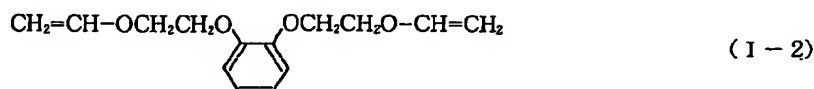
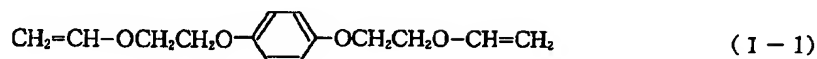
ルジビニルエーテル、1, 2-プロパンジオールジビニルエーテル、1, 3-プロパンジオールジビニルエーテル、1, 3-ブタンジオールジビニルエーテル、1, 4-ブタンジオールジビニルエーテル (テトラメチレングリコールジビニルエーテル)、ネオペンチルグリコールジビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル、トリメチロールエタントリビニルエーテル、ヘキサンジオールジビニルエーテル、1, 4-シクロヘキサンジオールジビニルエーテル、1, 4-ジビニロキシメチルシクロヘキサン、テトラエチレングリコールジ

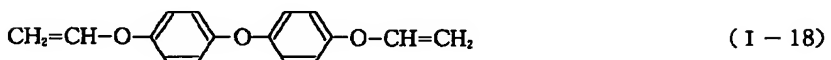
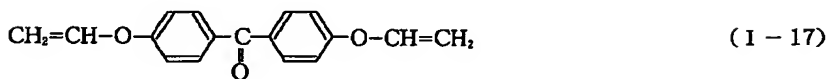
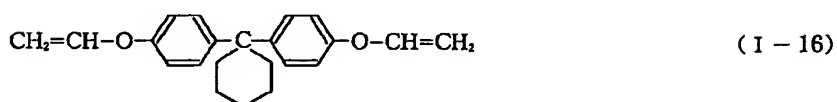
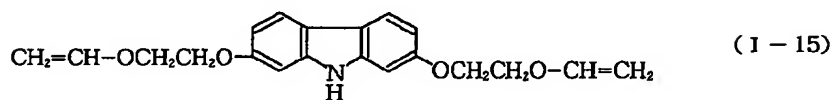
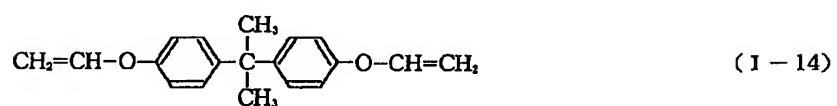
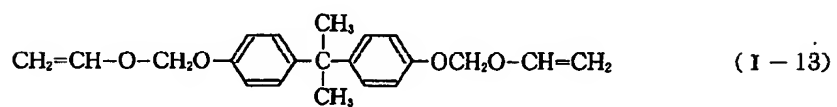
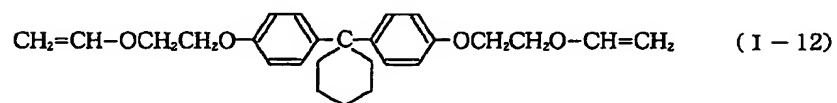
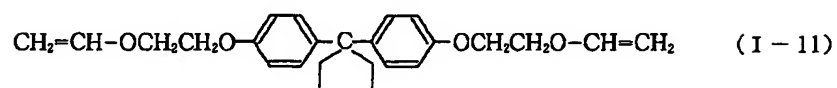
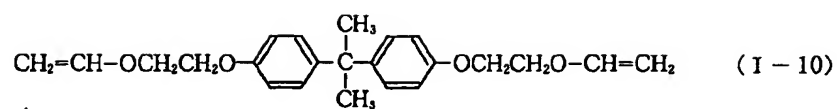
ビニルエーテル、ペンタエリスリトールジビニルエーテル、ペンタエリスリトールトリビニルエーテル、ペンタエリスリトールテトラビニルエーテル、ソルビトールテトラビニルエーテル、ソルビトールペンタビニルエーテル、エチレングリコールジエチレンビニルエーテル、トリエチレングリコールジエチレンビニルエーテル、エチレングリコールジプロピレンビニルエーテル、トリエチレングリコールジエチレンビニルエーテル、トリメチロールプロバントリエチレンビニルエーテル、トリメチロ*

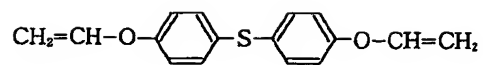
*ールプロバンジエチレンビニルエーテル、ペンタエリスリトールジエチレンビニルエーテル、ペンタエリスリトールトリエチレンビニルエーテル、ペンタエリスリトールテトラエチレンビニルエーテル並びに以下の式(I-1)~(I-31)で示される化合物を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0091】

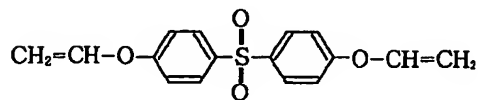
【化32】



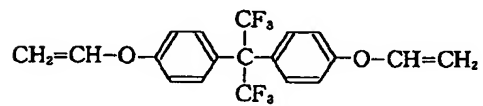




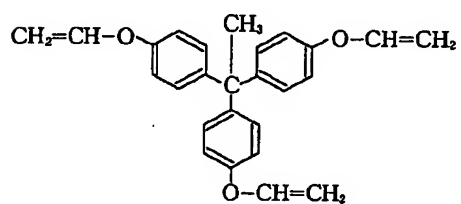
(1-19)



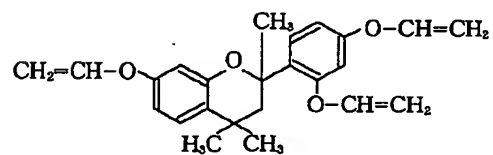
(1-20)



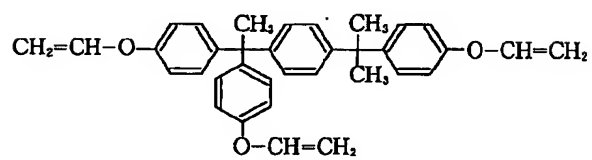
(1-21)



(1-22)



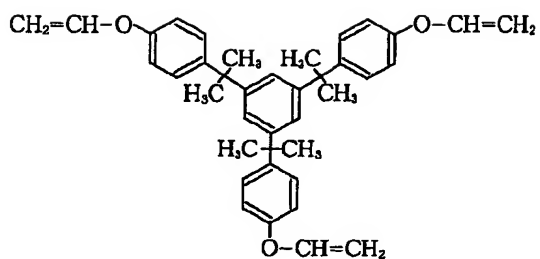
(1-23)



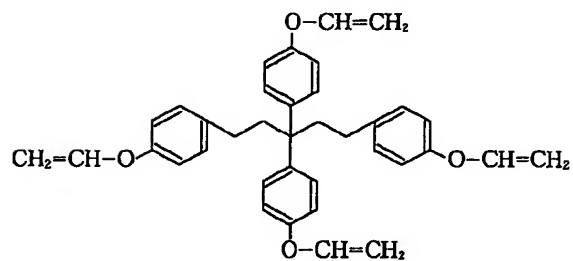
(1-24)

【0094】

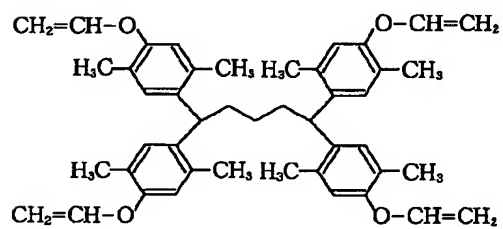
【化35】



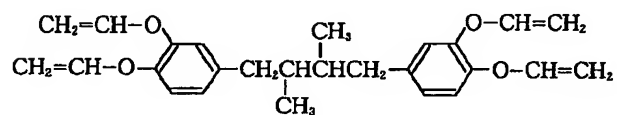
(I - 25)



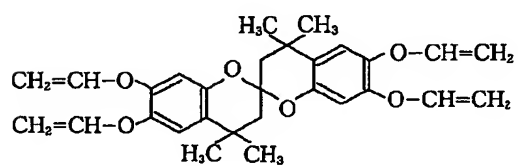
(I - 26)



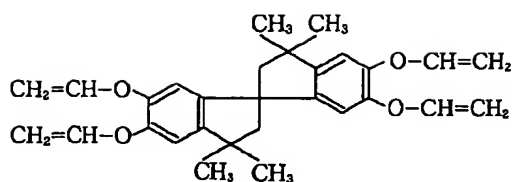
(I - 27)



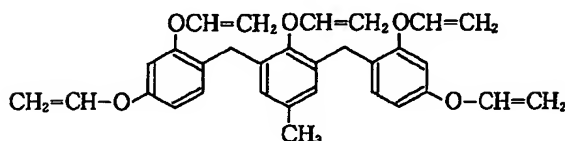
(I - 28)



(I - 29)



(1 - 30)



(1 - 31)

【0096】一方、Bが-CO-O-の場合の上記一般式(I I)で示される化合物は、多価カルボン酸とハロゲン化アルキルビニルエーテルとの反応により製造することができる。Bが-CO-O-の場合の式(I I)で示される化合物の具体例としては、テレフタル酸ジエチレンビニルエーテル、フタル酸ジエチレンビニルエーテル、イソフタル酸ジエチレンビニルエーテル、フタル酸ジプロピレンビニルエーテル、テレフタル酸ジプロピレンビニルエーテル、イソフタル酸ジプロピレンビニルエーテル、マレイン酸ジエチレンビニルエーテル、フマル酸ジエチレンビニルエーテル、イタコン酸ジエチレンビ*

*ニルエーテル等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0097】更に、本発明において好適に用いられるアルケニルエーテル基含有化合物としては、下記一般式（ⅠⅠⅠ）、（ⅠⅣ）又は（Ⅴ）等で示される活性水素を有するアルケニルエーテル化合物とイソシアナート基を有する化合物との反応により合成されるアルケニルエーテル基含有化合物を挙げることができる。

【0098】

【化3 7】



(I I I)



(I V)



(V)

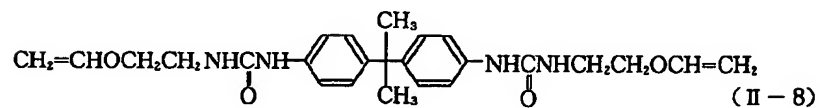
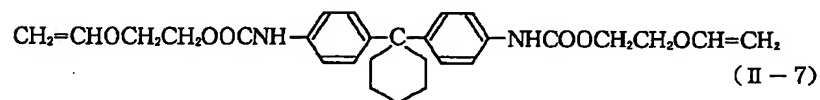
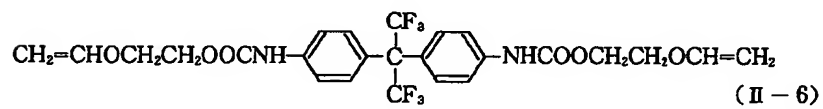
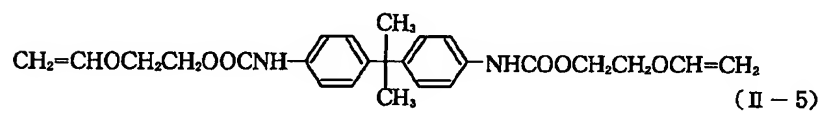
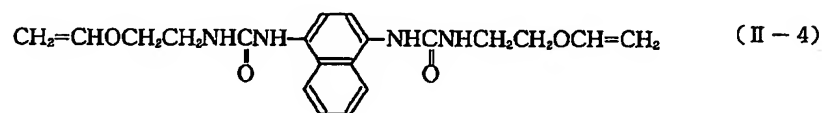
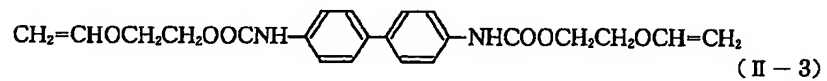
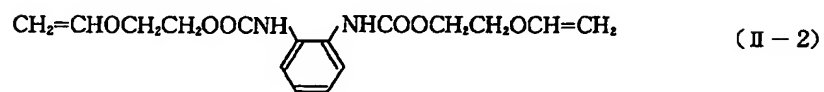
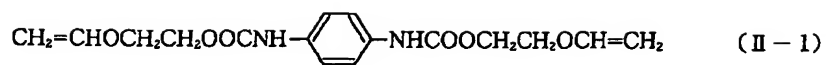
(R^{8a}、R⁹、R¹³は上記と同様の意味を示す。)

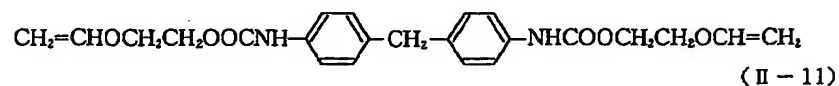
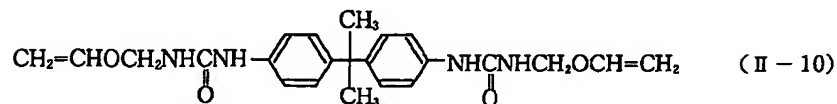
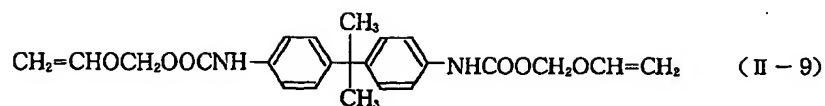
【0099】Bが -NHCO-O- 又は -NHCONH の場合の上記一般式(II)で示される化合物を得る方法としては、例えば架橋剤ハンドブック(大成社刊、1981年発行)に記載のイソシアナート基を有する化合物を用いることができる。具体的には、トリフェニルメタントリイソシアナート、ジフェニルメタンジイソシアナート、トリレンジイソシアナート、2,4-トリレンジイソシアナートの二量体、ナフタレン-1,5-ジイソシアナート、o-トリレンジイソシアナート、ポリメチレンポリフェニルイソシアナート、ヘキサメチレンジイソシアナート等のポリイソシアナート型、トリレン

ジイソシアナートとトリメチロールプロパンの付加体、ヘキサメチレンジイソシアナートと水との付加体、キシレンジイソシアナートとトリメチロールプロパンとの付加体等のポリイソシアナートアダクト型等を挙げることができる。上記イソシアナート基含有化合物と活性水素含有アルケニルエーテル化合物とを反応させることにより末端にアルケニルエーテル基を持つ種々の化合物ができる。このような化合物として以下の式 (I I-1) ~ (I I-11) で示されるものを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0 1 0 0】

【化38】



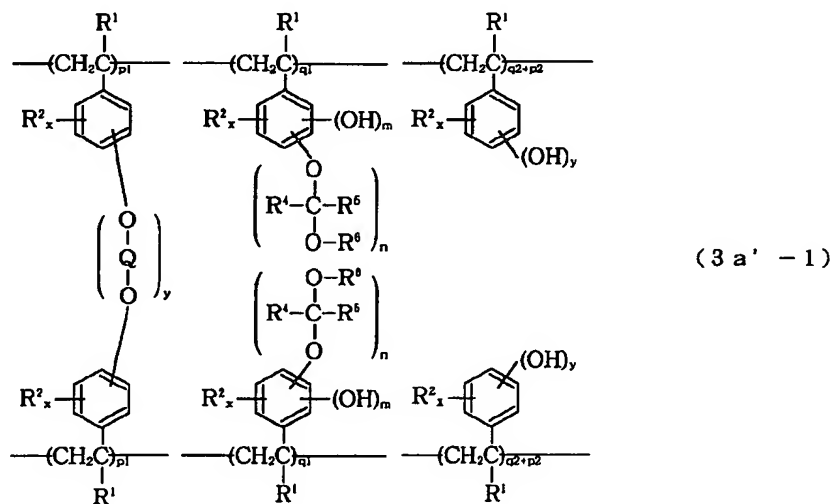


【0102】上記第1方法においては、重量平均分子量が1,000~500,000であり、好ましくは分子量分布が1.0~1.5の一般式(1')で示される高分子化合物のフェノール性水酸基の水素原子をその全水酸基の1モルに対してp1モルの一般式(I)、(I)で示されるアルケニルエーテル化合物及びq1モル*

*の一般式(5a)で示される化合物を反応させて、例えば下記一般式(3a'-1)又は(3a'-2)で示される高分子化合物を得ることができる。

【0103】

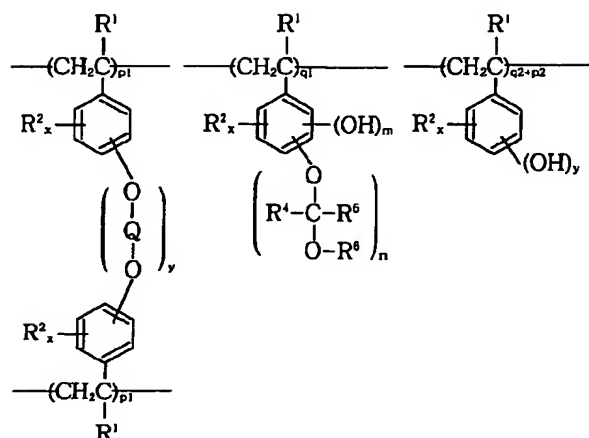
【化40】



(3a'-1)

【0104】

【化41】



(3 a' - 2)

(式中、 $m+n=y$ であり、 m 、 n 、 x 、 y 、 $p1$ 、 $p2$ 、 $q1$ 、 $q2$ 、 R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 Q はそれぞれ上記と同様の意味を示す。)

【0105】反応溶媒としては、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、テトラヒドロフラン、酢酸エチル等の非プロトン性極性溶媒が好ましく、単独でも2種以上混合して使用してもかまわない。

【0106】触媒の酸としては、塩酸、硫酸、トリフルオロメタンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、トリフルオロ酢酸、p-トルエンスルホン酸ピリジニウム塩等が好ましく、その使用量は反応する一般式(1')で示される高分子化合物のフェノール性水酸基の水素原子をその全水酸基の1モルに対して0.1~10モル%であることが好ましい。

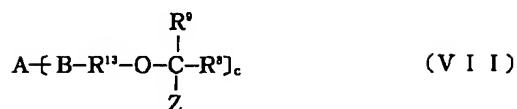
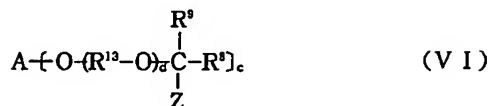
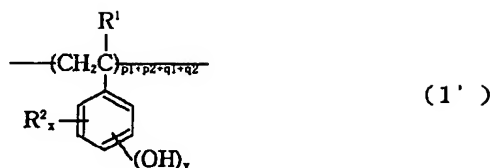
【0107】反応温度としては-20~100℃、好ましくは0~60℃であり、反応時間としては0.2~100時間、好ましくは0.5~20時間である。

【0108】上記反応を単離せず一括して行う場合、一般式(I)又は(II)で示されるアルケニルエーテル化合物と一般式(5a)で示される化合物の添加する順序は特に限定しないが、初めに一般式(5a)で示される化合物を添加し、反応が十分進行した後に一般式(I)又は(II)で示されるアルケニルエーテル化合物を添加するのが好ましい。例えば一般式(I)又は(II)で示されるアルケニルエーテル化合物と一般式(5a)で示される化合物を同時に添加したり、一般式(I)又は(II)で示されるアルケニルエーテル化合物を先に添加した場合には、一般式(I)又は(II)で示されるアルケニルエーテル化合物の反応点の一部が反応系中の水分により加水分解され、生成した高分子化合物の構造が複雑化し、物性の制御が困難となる場合がある。

【0109】

【化42】

第2方法



(式中、 R^1 、 R^2 、 x 、 y 、 $p1$ 、 $p2$ 、 $q1$ 、 $q2$ 、 R^{14} 、 R^5 、 R^6 及び R^8 、 R^9 、 R^{13} 、 A 、 B 、 c 、 d はそれぞれ上記と同様の意味を示し、 Z はハロゲン原子(Cl 、 Br 又は I)である。)

【0110】なお、上記式(VI)、(VII)の化合物や式(5b)の化合物は、上記式(I)、(II)の化合物や式(5a)の化合物に塩化水素、臭化水素又はヨウ化水素を反応させることにより得ることができる。

【0111】上記第2方法は、重量平均分子量が1,000~500,000であり、好ましくは分子量分布が1.0~1.5の一般式(1')で示される繰り返し単位を有する高分子化合物のフェノール性水酸基の1モルに対して $p1$ モルの一般式(VI)又は(VII)で示されるハロゲン化アルキルエーテル化合物及び $q1$ モルの一般式(5b)で示される化合物を反応させて、例えば上記式(3a'-1)、(3a'-2)で示される高分子化合物を得ることができる。

【0112】上記製造方法は、溶媒中において塩基の存在下で行うことが好ましい。

【0113】反応溶媒としては、アセトニトリル、アセ

トン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、テトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド等の非プロトン性極性溶媒が好ましく、単独でも2種以上混合して使用してもかまわない。

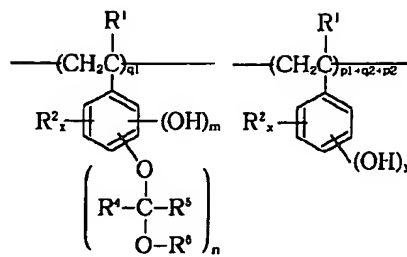
【0114】塩基としては、トリエチルアミン、ピリジン、ジイソプロピルアミン、炭酸カリウム等が好ましく、その使用量は反応する一般式(1')で示される高分子化合物のフェノール性水酸基の1モルに対して($p1+q1$)モル以上であることが好ましい。

【0115】反応温度としては-50~100℃、好ましくは0~60℃であり、反応時間としては0.5~100時間、好ましくは1~20時間である。

【0116】なお、上述したように、式(1')で示される繰り返し単位を有する高分子化合物に式(5a)又は(5b)の化合物を反応させて、下記式(7)で示される化合物を得た後、これを単離し、次いで式(I)、(II)或いは(VI)、(VII)で示される化合物を用いて架橋を行うようにしてもよい。

【0117】

【化43】



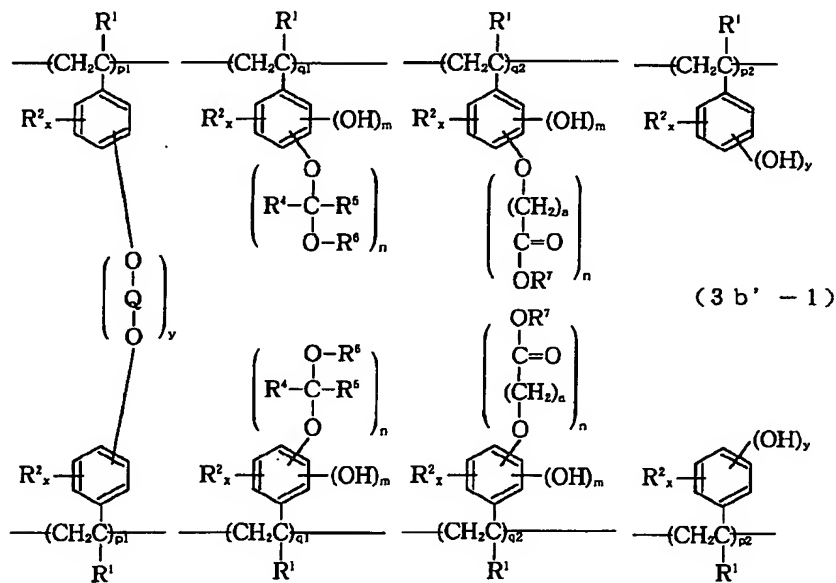
(7)

【0118】 上記第1又は第2方法により得られた例えば式(3a'-1)、(3a'-2)で示されるような高分子化合物に、必要に応じて元の一般式(1')で示される高分子化合物のフェノール性水酸基の1モルに対してq2モルの二炭酸ジアルキル化合物、アルコキシカルボニルアルキルハライド等を反応させて一般式(6)で示される酸不安定基を導入したり、三級アルキルハラ

10*イド、トリアルキルシリルハライド、オキソアルキル化合物等を反応させて、例えば一般式(3b'-1)、(3b'-2)で示される高分子化合物を得ることができる。

【0119】

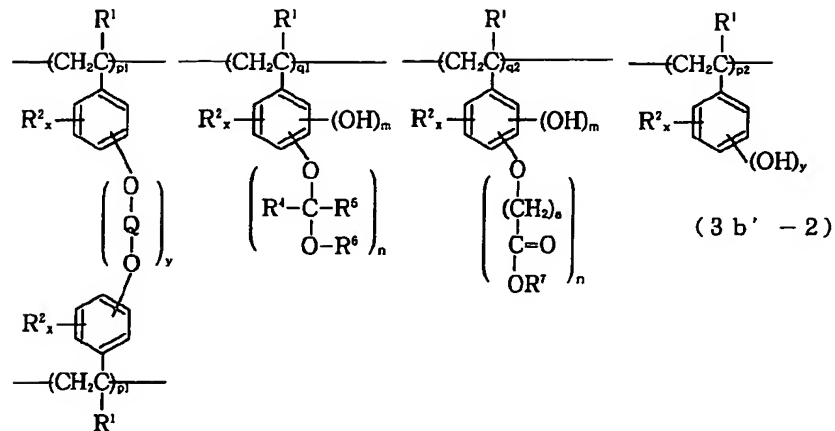
【化44】



(3b'-1)

【0120】

【化45】



【0121】上記式(6)の酸不安定基の導入方法は、溶媒中において塩基の存在下で行うことが好ましい。

【0122】反応溶媒としては、アセトニトリル、アセトン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、テトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド等の非プロトン性極性溶媒が好ましく、単独でも2種以上混合して使用してもかまわない。

【0123】塩基としては、トリエチルアミン、ピリジン、イミダゾール、ジイソプロピルアミン、炭酸カリウム等が好ましく、その使用量は元の一般式(1')で示される高分子化合物のフェノール性水酸基の1モルに対してq2モル以上であることが好ましい。

【0124】反応温度としては0~100℃、好ましくは0~60℃である。反応時間としては0.2~100時間、好ましくは1~10時間である。

【0125】二炭酸ジアルキル化合物としては二炭酸ジ-tert-ブチル、二炭酸ジ-tert-アミル等が挙げられ、アルコキシカルボニルアルキルハライドとしてはtert-ブトキシカルボニルメチルクロライド、tert-アミロキシカルボニルメチルクロライド、tert-ブトキシカルボニルメチルブロマイド、tert-ブトキシカルボニルエチルクロライド、エトキシエトキシカルボニルメチルクロライド、エトキシエトキシカルボニルメチルブロマイド、テトラヒドロピラニルオキシカルボニルメチルクロライド、テトラヒドロピラニルオキシカルボニルメチルブロマイド、テトラヒドロフランニルオキシカルボニルメチルクロライド、テトラヒドロフランニルオキシカルボニルメチルブロマイド等が挙げられ、トリアルキルシリルハライドとしてはトリメチルシリルクロライド、トリエチルシリルクロライド、ジメチル-tert-ブチルシリルクロライド等が挙げられる。

【0126】また、上記第1又は第2の方法により得られた一般式(3a'-1)、(3a'-2)で示される

高分子化合物に、必要に応じて元の一般式(1')で示される高分子化合物のフェノール性水酸基の1モルに対してq2モルの三級アルキル化剤、オキソアルキル化合物を反応させて三級アルキル化又はオキソアルキル化することができる。

【0127】上記方法は、溶媒中において酸の存在下で行うことが好ましい。

【0128】反応溶媒としては、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、テトラヒドロフラン、酢酸エチル等の非プロトン性極性溶媒が好ましく、単独でも2種以上混合して使用してもかまわない。

【0129】触媒の酸としては、塩酸、硫酸、トリフルオロメタンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、トリフルオロ酢酸、p-トルエンスルホン酸ピリジニウム塩等が好ましく、その使用量は元の一般式(1')で示される高分子化合物のフェノール性水酸基の1モルに対して0.1~10モル%であることが好ましい。

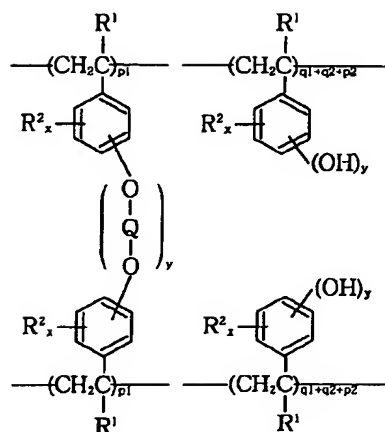
【0130】反応温度としては-20~100℃、好ましくは0~60℃であり、反応時間としては0.2~100時間、好ましくは0.5~20時間である。

【0131】三級アルキル化剤としてはイソブテン、2-メチル-1-ブテン、2-メチル-2-ブテン等が挙げられ、オキソアルキル化合物としてはα-アンジェリカラクトン、2-シクロヘキセン-1-オン、5,6-ジヒドロ-2H-ピラン-2-オン等が挙げられる。

【0132】なお、一般式(3a'-1)、(3a'-2)で示される高分子化合物を経由せずに直接下記一般式(3c'-1)、(3c'-2)で示される繰り返し単位を有する高分子化合物に一般式(6)で示される酸不安定基、三級アルキル基、トリアルキルシリル基、オキソアルキル基等を導入後、必要に応じて一般式(5)で示される酸不安定基を導入することもできる。

【0133】

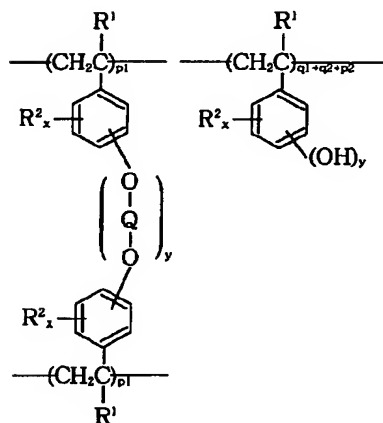
【化46】



(3c' - 1)

【0134】

* * 【化47】



(3c' - 2)

(式中、 R^1 、 R^2 、 Q 、 p_1 、 p_2 、 q_1 、 q_2 、 x 、 y はそれぞれ上記と同様の意味を示す。)

【0135】本発明に係る高分子化合物において、 R^3 の酸不安定基としては1種に限られず、2種以上を導入することができる。この場合、式(1')の高分子化合物の全水酸基1モルに対して q_1 モルの酸不安定基を上記のようにして導入した後、これと異なる酸不安定基を上記と同様の方法で q_2 モル導入することによって、かかる酸不安定基を2種又は適宜かかる操作を繰り返してそれ以上導入した高分子化合物を得ることができる。

【0136】本発明では、ベース樹脂として、上記高分子化合物の2種以上を使用する。即ち、その重量平均分子量、酸不安定基含有率、架橋基含有率、酸不安定基種及び架橋基種のいずれかが異なる2種以上の高分子化合物を組み合わせる。

【0137】ここで、上記高分子化合物において、その

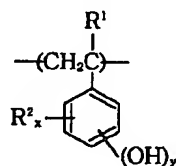
重量平均分子量が異なるものを組み合わせる場合は、重量平均分子量が20,000~500,000、好ましくは20,000~100,000、更に好ましくは20,000~50,000の高分子量高分子化合物と重量平均分子量が1,000~20,000未満、好ましくは3,000~20,000未満、更に好ましくは5,000~20,000未満の低分子量高分子化合物とを重量比で5:5~20:80の割合、好ましくは95:5~40:60の割合、特には90:10~50:50の割合で混合することが好ましく、これにより各種基板との密着性の改善を図ることができる。なお、高分子量高分子化合物と低分子量高分子化合物の重量平均分子量の差は1,000~400,000、好ましくは3,000~100,000、更に好ましくは3,000~50,000であることが望ましい。

【0138】また、酸不安定基率、架橋基率が異なるも

のを組み合わせる場合は、同種の酸不安定基及び／又は架橋基を有する高分子化合物を用いる際は、酸不安定基及び／又は架橋基の置換率の差が8モル%以内、特に5モル%以内、より好ましくは3モル%以内の高分子化合物を重量比で99:1～50:50、好ましくは95:5～50:50、更に好ましくは90:10～50:50の割合で混合することが望ましく、これにより、レジスト膜の膜減りを調整するに当たり、レジスト性能を損なうことなく製造上のバラツキを抑えることができる。異種の酸不安定基及び／又は架橋基を有する高分子化合物を用いる際は酸不安定基及び／又は架橋基の置換率の差が上記範囲外でも任意に組み合わせることができるが、特に上記範囲が好ましい。

【0139】更に、異種の酸不安定基及び／又は架橋基種を有する高分子化合物を組み合わせる際は、レジストの要求特性を満たす酸不安定基種及び／又は架橋基種を任意に組み合わせることができる。好ましい組み合わせとしては、上記一般式で示される(3a'-1)又は(3a'-2)で表される高分子化合物と(3b'-1)又は(3b'-2)で表される高分子化合物が挙げられる。但し、下記一般式で示される(3a'-1)又は(3a'-2)で表される高分子化合物と(3b'-1)又は(3b'-2)で表される高分子化合物のR⁴、R⁵、R⁶は同一であっても異なっても良い。なお、この場合、組み合わせる高分子化合物同士で分子内の全ての酸不安定基種、架橋基種が異なるものである必要はない。

【0140】本発明のレジスト材料は、上記高分子化合*



(式中、R¹は水素原子又はメチル基を示し、R²は炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。また、xは0又は正の整数、yは正の整数であり、x+y≤5を満足する数である。)

【0143】本発明のレジスト材料はポジ型でもネガ型でも使用できるが、特に化学増幅型として有効に用いられ、とりわけアルカリ水溶液を現像液とした化学増幅ポジ型として用いることが好ましい。なお、ネガ型として用いる場合は、有機溶剤を現像液として用いる。

【0144】ここで、本発明で使用される(A)成分の有機溶剤としては、酸発生剤、ベース樹脂、溶解制御剤等が溶解可能な有機溶媒であれば何れでも良い。このような有機溶剤としては、例えばシクロヘキサノン、メチル2-n-アミルケトン等のケトン類、3-メトキシブタノール、3-メチル-3-メトキシブタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-ブ

*物をベースポリマーとして用いるもので、下記成分を含有する。

(A): 有機溶剤、

(B): 上記式(1)、好ましくは式(2)、更に好ましくは式(3)の高分子化合物の2種以上、好ましくは上記式の高分子化合物において重量平均分子量、酸不安定基含有率、架橋基含有率、酸不安定基種及び架橋基種のいずれかが異なる2種以上の高分子化合物を組み合わせたもの、

(C): 酸発生剤。

【0141】この場合、本発明のレジスト材料は、上記(A)～(C)成分に加え、更に下記(D)～(I)成分の1種又は2種以上を含有することができる。

(D): 塩基性化合物、

(D): 脂肪族アミン、

(E): 分子内に≡C-COOHで示される基を有する芳香族化合物、

(F): (B)成分とは別のベース樹脂として、下記一般式(1)で示される繰り返し単位を有する高分子化合物のフェノール性水酸基の水素原子を1種又は2種以上の酸不安定基により全体として平均0モル%以上80モル%以下の割合で部分置換した重量平均分子量3,000～300,000の高分子化合物、

(G): 溶解制御剤、

(H): 紫外線吸収剤、

(I): アセチレンアルコール誘導体。

【0142】

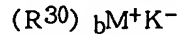
【化48】

(1)

ロパノール等のアルコール類、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、乳酸エチル、ビルビン酸エチル、酢酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、酢酸tert-ブチル、プロピオン酸tert-ブチル、プロピレングリコールモノtert-ブチルエーテルアセテート等のエステル類が挙げられ、これらの1種を単独で又は2種以上を混合して使用することができるが、これらに限定されるものではない。本発明では、これらの有機溶剤の中でもレジスト成分中の酸発生剤の溶解性が最も優れて

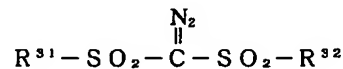
いるジエチレングリコールジメチルエーテルや1-エトキシ-2-プロパノール、乳酸エチルの他、安全溶剤であるプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート及びその混合溶剤が好ましく使用される。

【0145】(C)成分の酸発生剤としては、下記一般式(11)のオニウム塩、式(12)のジアゾメタン誘*



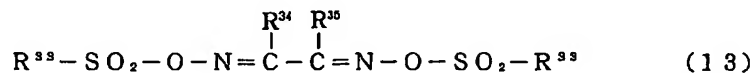
(但し、 R^{30} は炭素数1~12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、炭素数6~12のアリール基又は炭素数7~12のアラルキル基を表し、 M^+ はヨードニウム、スルホニウムを表し、 K^- は非求核性対向イオンを表し、 b は2又は3である。)

【0147】 R^{30} のアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、シクロヘキシル基、2-オキシシクロヘキシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等が挙げられる。アリール基としてはフェニル基、*p*-メトキシフェニル基、*m*-メトキシフェニル基、*o*-メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、*p*-*tert*-ブトキシフェニル基、*m*-*tert*-ブトキシフェニル基等のアルコキシフェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、エチルフェニル基、4-*tert*-ブチルフェニル基、※



(但し、 R^{31} 、 R^{32} は炭素数1~12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又はハロゲン化アルキル基、炭素数6~12のアリール基又はハロゲン化アリール基又は炭素数7~12のアラルキル基を表す。)

【0149】 R^{31} 、 R^{32} のアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、アミル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等が挙げられる。ハロゲン化アルキル基としてはトリフルオロメチル基、1,1,1-トリフルオロエチル基、1,1,1-トリクロロエチル基、ノナフルオロブチル基等が挙げられる。アリール基としてはフェニル基、*p*-メトキシフェニル基、*m*-メトキシフェニル基、*o*-メトキシフェニル基、エトキシフェニル ☆



(但し、 R^{33} 、 R^{34} 、 R^{35} は炭素数1~12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又はハロゲン化アルキル基、炭素数6~12のアリール基又はハロゲン化アリール基又は炭素数7~12のアラルキル基を表す。また、 R^{34} 、 R^{35} は互いに結合して環状構造を形成してもよく、環状構造を形成する場合、 R^{34} 、 R^{35} はそれぞれ炭素数1~6の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を表す。)

【0151】 R^{33} 、 R^{34} 、 R^{35} のアルキル基、ハロゲン

*導体、式(13)のグリオキシム誘導体、 β -ケトスルホン誘導体、ジスルホン誘導体、ニトロベンジルスルホネート誘導体、スルホン酸エステル誘導体、イミド-イルスルホネート誘導体等が挙げられる。

【0146】

(11)

※4-ブチルフェニル基、ジメチルフェニル基等のアルキルフェニル基が挙げられる。アラルキル基としてはベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。 K^- の非求核性対向イオンとしては塩化物イオン、臭化物イオン等のハライドイオン、トリフレート、1,1,1-トリフルオロエタンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネート等のフルオロアルキルスルホネート、トシレート、ベンゼンスルホネート、4-フルオロベンゼンスルホネート、1,2,3,4,5-ペンタフルオロベンゼンスルホネート等のアリールスルホネート、メシレート、ブタンスルホネート等のアルキルスルホネートが挙げられる。

【0148】

【化49】

(12)

☆基、*p*-*tert*-ブトキシフェニル基、*m*-*tert*-ブトキシフェニル基等のアルコキシフェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、エチルフェニル基、4-*tert*-ブチルフェニル基、4-ブチルフェニル基、ジメチルフェニル基等のアルキルフェニル基が挙げられる。ハロゲン化アリール基としてはフルオロベンゼン基、クロロベンゼン基、1,2,3,4,5-ペンタフルオロベンゼン基等が挙げられる。アラルキル基としてはベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。

【0150】

【化50】

化アルキル基、アリール基、ハロゲン化アリール基、アラルキル基としては、 R^{31} 、 R^{32} で説明したものと同様の基が挙げられる。なお、 R^{34} 、 R^{35} のアルキレン基としてはメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基等が挙げられる。

【0152】具体的には、例えばトリフルオロメタンスルホン酸ジフェニルヨードニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(*p*-*tert*-ブトキシフェニル)フェニルヨードニウム、*p*-トルエンスルホン酸ジフェニルヨ

ードニウム、p-トルエンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)フェニルヨードニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ビス(p-tert-ブトキシフェニル)フェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリリス(p-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸ビス(p-tert-ブトキシフェニル)フェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリリス(p-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、ノナフルオロブタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、ブタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリメチルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリメチルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸シクロヘキシルメチル(2-オキシシクロヘキシル)スルホニウム、p-トルエンスルホン酸シクロヘキシルメチル(2-オキシシクロヘキシル)スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ジメチルフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸ジメチルフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ジシクロヘキシルフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸ジシクロヘキシルフェニルスルホニウム等のオニウム塩、ビス(ベンゼンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(p-トルエンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(キシレンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロペンチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(n-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(sec-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(n-プロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソプロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(tert-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(n-アミルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソアミルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(sec-アミルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(tert-アミルスルホニル)ジアゾメタン、1-シクロヘキシルスルホニル-1-(tert-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、1-シクロヘキシルスルホニル-1-(tert-アミルスルホニル)ジアゾメタン、1-tert-アミルスルホニル-1-(tert-ブチルスルホニル)ジアゾメタン等のジアゾメタン誘導体、ビス- α -(p-トルエンスルホニル)- α -ジフェニルグリオキシム、ビス- α -(p-トルエンスルホニル)- α -ジシクロヘキシルグリオキシム、ビス- α -(p-トルエンスルホニル)-2,3-ペンタンジオングリオキシム

ム、ビス- α -(p-トルエンスルホニル)-2-メチル-3,4-ペンタンジオングリオキシム、ビス- α -(n-ブタンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス- α -(n-ブタンスルホニル)- α -ジフェニルグリオキシム、ビス- α -(n-ブタンスルホニル)- α -ジシクロヘキシルグリオキシム、ビス- α -(n-ブタンスルホニル)-2,3-ペンタンジオングリオキシム、ビス- α -(n-ブタンスルホニル)-2-メチル-3,4-ペンタンジオングリオキシム、ビス- α -(メタンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス- α -(トリフルオロメタンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス- α -(1,1,1-トリフルオロエタンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス- α -(tert-ブタンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス- α -(パーフルオロオクタンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス- α -(シクロヘキサンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス- α -(ベンゼンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス- α -(p-フルオロベンゼンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス- α -(p-tert-ブチルベンゼンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス- α -(キシレンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス- α -(カンファースルホニル)- α -ジメチルグリオキシム等のグリオキシム誘導体、2-シクロヘキシルカルボニル-2-(p-トルエンスルホニル)プロパン、2-イソプロピルカルボニル-2-(p-トルエンスルホニル)プロパン等の β -ケトスルホン誘導体、ジフェニルジスルホン、ジシクロヘキシルジスルホン等のジスルホン誘導体、p-トルエンスルホン酸2,6-ジニトロベンジル、p-トルエンスルホン酸2,4-ジニトロベンジル等のニトロベンジルスルホネート誘導体、1,2,3-トリリス(メタンスルホニルオキシ)ベンゼン、1,2,3-トリリス(トリフルオロメタンスルホニルオキシ)ベンゼン、1,2,3-トリリス(p-トルエンスルホニルオキシ)ベンゼン等のスルホン酸エステル誘導体、フタルイミド-イソトリフレート、フタルイミド-イソトリシレート、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボキシイミド-イソトリフレート、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボキシイミド-イソトリシレート、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボキシイミド-イソn-ブチルスルホネート等のイミド-イソスルホネート誘導体等が挙げられるが、トリフルオロメタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリリス(p-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリリス

(*p*-*tert*-ブトキシフェニル) スルホニウム等のオニウム塩、ビス(ベンゼンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(*p*-トルエンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(*n*-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(*sec*-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(*n*-プロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソプロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(*tert*-ブチルスルホニル)ジアゾメタン等のジアゾメタン誘導体、ビス-*o*-(*p*-トルエンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス-*o*-(*n*-ブタンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム等のグリオキシム誘導体が好ましく用いられる。なお、上記酸発生剤は1種を単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。オニウム塩は矩形性向上効果に優れ、ジアゾメタン誘導体及びグリオキシム誘導体は定在波低減効果に優れるが、両者を組み合わせることにより、プロファイルの微調整を行うことが可能である。

【0153】酸発生剤の配合量は、全ベース樹脂100部に対して0.2~15部、特に0.5~8部とすることが好ましく、0.2部に満たないと露光時の酸発生量が少なく、感度及び解像力が劣る場合があり、15部を超えるとレジストの透過率が低下し、解像力が劣る場合がある。

【0154】(D)成分の塩基性化合物は、酸発生剤より発生する酸がレジスト膜中に拡散する際の拡散速度を抑制することができる化合物が適しており、このような塩基性化合物の配合により、レジスト膜中での酸の拡散速度が抑制されて解像度が向上し、露光後の感度変化を抑制したり、基板や環境依存性を少なくし、露光余裕度やパターンプロファイル等を向上することができる(特開平5-232706号、同5-249683号、同5-158239号、同5-249662号、同5-257282号、同5-289322号、同5-289340号公報等記載)。

【0155】このような塩基性化合物としては、第一級、第二級、第三級の脂肪族アミン類、混成アミン類、芳香族アミン類、複素環アミン類、カルボキシ基を有する含窒素化合物、スルホニル基を有する含窒素化合物、ヒドロキシ基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物、アミド誘導体、イミド誘導体等が挙げられるが、特に脂肪族アミンが好適に用いられる。

【0156】具体的には、第一級の脂肪族アミン類として、アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、*n*-プロピルアミン、イソプロピルアミン、*n*-ブチルアミン、イソブチルアミン、*sec*-ブチルアミン、*tert*-ブチルアミン、ペンチルアミン、*tert*-アミルアミン、シクロペンチルアミン、ヘキシルアミン、シク

ロヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ドデシルアミン、セチルアミン、メチレンジアミン、エチレンジアミン、テトラエチレンペンタミン等が例示され、第二級の脂肪族アミン類として、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジ-*n*-プロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジ-*n*-ブチルアミン、ジイソブチルアミン、ジ-*sec*-ブチルアミン、ジペンチルアミン、ジシクロペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、ジオクチルアミン、ジノニルアミン、ジデシルアミン、ジドデシルアミン、ジセチルアミン、N, N-ジメチルメチレンジアミン、N, N-ジメチルエチレンジアミン、N, N-ジメチルテトラエチレンペンタミン等が例示され、第三級の脂肪族アミン類として、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-*n*-プロピルアミン、トリイソプロピルアミン、トリ-*n*-ブチルアミン、トリイソブチルアミン、トリ-*sec*-ブチルアミン、トリペンチルアミン、トリシクロペンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリシクロヘキシルアミン、トリヘプチルアミン、トリオクチルアミン、トリノニルアミン、トリデシルアミン、トリドデシルアミン、トリセチルアミン、N, N, N', N'-テトラメチルメチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチルテトラエチレンペンタミン等が例示される。

【0157】また、混成アミン類としては、例えばジメチルエチルアミン、メチルエチルプロピルアミン、ベンジルアミン、フェネチルアミン、ベンジルジメチルアミン等が例示される。芳香族アミン類及び複素環アミン類の具体例としては、アニリン誘導体(例えばアニリン、N-メチルアニリン、N-エチルアニリン、N-プロピルアニリン、N, N-ジメチルアニリン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン、エチルアニリン、プロピルアニリン、トリメチルアニリン、2-ニトロアニリン、3-ニトロアニリン、4-ニトロアニリン、2, 4-ジニトロアニリン、2, 6-ジニトロアニリン、3, 5-ジニトロアニリン、N, N-ジメチルトルイジン等)、ジフェニル(*p*-トリル)アミン、メチルジフェニルアミン、トリフェニルアミン、フェニレンジアミン、ナフチルアミン、ジアミノナフタレン、ピロール誘導体(例えばピロール、2H-ピロール、1-メチルピロール、2, 4-ジメチルピロール、2, 5-ジメチルピロール、N-メチルピロール等)、オキサゾール誘導体(例えばオキサゾール、イソオキサゾール等)、チアゾール誘導体(例えばチアゾール、イソチアゾール等)、イミダゾール誘導体(例えばイミダゾール、4-メチルイミダゾール、4-メチル-2-フェニルイミダゾール等)、ピラゾール誘導体、フラザン誘導体、ピロリン誘導体(例えばピロリン、2-メチル-1-ピロリン等)、ピロリジン誘導体(例えばピロリ

ジン、N-メチルピロリジン、ピロリジノン、N-メチルピロリドン等)、イミダゾリン誘導体、イミダゾリジン誘導体、ピリジン誘導体(例えばピリジン、メチルピリジン、エチルピリジン、プロピルピリジン、ブチルピリジン、4-(1-ブチルペンチル)ピリジン、ジメチルピリジン、トリメチルピリジン、トリエチルピリジン、フェニルピリジン、3-メチル-2-フェニルピリジン、4-tert-ブチルピリジン、ジフェニルピリジン、ベンジルピリジン、メトキシピリジン、ブトキシピリジン、ジメトキシピリジン、1-メチル-2-ピロリドン、4-ピロリジノピリジン、1-メチル-4-フェニルピリジン、2-(1-エチルプロピル)ピリジン、アミノピリジン、ジメチルアミノピリジン等)、ピラジン誘導体、ピリミジン誘導体、ピラジン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾリジン誘導体、ピペリジン誘導体、ピペラジン誘導体、モルホリン誘導体、インドール誘導体、イソインドール誘導体、1H-インダゾール誘導体、インドリン誘導体、キノリン誘導体(例えばキノリン、3-キノリンカルボニトリル等)、イソキノリン誘導体、シンノリン誘導体、キナゾリン誘導体、キノキサリン誘導体、フタラジン誘導体、プリン誘導体、プテリジン誘導体、カルバゾール誘導体、フェナントリジン誘導体、アクリジン誘導体、フェナジン誘導体、1,10-フェナントロリン誘導体、アデニン誘導体、アデノシン誘導体、グアニン誘導体、グアノシン誘導体、ウラシル誘導体、ウリジン誘導体等が例示される。

【0158】更に、カルボキシ基を有する含窒素化合物としては、例えばアミノ安息香酸、インドールカルボン酸、アミノ酸誘導体(例えばニコチン酸、アラニン、アルギニン、アスパラギン酸、グルタミン酸、グリシン、ヒスチジン、イソロイシン、グリシルロイシン、ロイシン、メチオニン、フェニルアラニン、スレオニン、リジン、3-アミノピラジン-2-カルボン酸、メトキシアラニン)等が例示され、スルホニル基を有する含窒素化*

*化合物として3-ピリジンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸ピリジニウム等が例示され、ヒドロキシ基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物としては、2-ヒドロキシピリジン、アミノクレゾール、2,4-キノリンジオール、3-インドールメタノールヒドレート、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、N,N-ジエチルエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、2,2'-イミノジエタノール、2-アミノエタノール、3-アミノ-1-プロパノール、4-アミノ-1-ブタノール、4-(2-ヒドロキシエチル)モルホリン、2-(2-ヒドロキシエチル)ピリジン、1-(2-ヒドロキシエチル)ピペラジン、1-[2-(2-ヒドロキシエトキシ)エチル]ピペラジン、ピペリジンエタノール、1-(2-ヒドロキシエチル)ピロリジン、1-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリジノン、3-ピペリジノ-1,2-プロパンジオール、3-ピロリジノ-1,2-プロパンジオール、8-ヒドロキシクロリジン、3-クイヌクリジノール、3-トロパノール、1-メチル-2-ピロリジンエタノール、1-アジリジンエタノール、N-(2-ヒドロキシエチル)フタルイミド、N-(2-ヒドロキシエチル)イソニコチンアミド等が例示される。アミド誘導体としては、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、プロピオンアミド、ベンズアミド等が例示される。イミド誘導体としては、フタルイミド、サクシンイミド、マレイイミド等が例示される。

【0159】更に、下記一般式(14)及び(15)で示される塩基性化合物を配合することもできる。

【0160】

【化51】



(式中、R⁴¹、R⁴²、R⁴³、R⁴⁷、R⁴⁸はそれぞれ独立して直鎖状、分岐鎖状又は環状の炭素数1~20のアルキレン基、R⁴⁴、R⁴⁵、R⁴⁶、R⁴⁹、R⁵⁰は水素原子、炭素数1~20のアルキル基又はアミノ基を示し、R⁴⁴とR⁴⁵、R⁴⁵とR⁴⁶、R⁴⁴とR⁴⁶、R⁴⁴とR⁴⁵とR⁴⁶、R⁴⁹とR⁵⁰はそれぞれ結合して環を形成してもよい。

S、T、Uはそれぞれ0~20の整数を示す。但し、S、T、U=0のとき、R⁴⁴、R⁴⁵、R⁴⁶、R⁴⁹、R⁵⁰は水素原子を含まない。)

【0161】ここで、R⁴¹、R⁴²、R⁴³、R⁴⁷、R⁴⁸のアルキレン基としては、炭素数1~20、好ましくは1~10、更に好ましくは1~8のものであり、具体的に

は、メチレン基、エチレン基、*n*-プロピレン基、イソプロピレン基、*n*-ブチレン基、イソブチレン基、*n*-ペンチレン基、イソペンチレン基、ヘキシレン基、ノニレン基、デシル基、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基等が挙げられる。

【0162】また、R⁴⁴、R⁴⁵、R⁴⁶、R⁴⁹、R⁵⁰のアルキル基としては、炭素数1~20、好ましくは1~8、更に好ましくは1~6のものであり、これらは直鎖状、分岐状、環状のいずれであってもよい。具体的には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、ヘキシル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基、トリデシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

【0163】更に、R⁴⁴とR⁴⁵、R⁴⁵とR⁴⁶、R⁴⁴とR⁴⁶、R⁴⁴とR⁴⁵とR⁴⁶、R⁴⁹とR⁵⁰が環を形成する場合、その環の炭素数は1~20、より好ましくは1~8、更に好ましくは1~6であり、またこれらの環は炭素数1~6、特に1~4のアルキル基が分岐していてもよい。

【0164】S、T、Uはそれぞれ0~20の整数であり、より好ましくは1~10、更に好ましくは1~8の整数である。

【0165】上記(14)、(15)の化合物として具体的には、トリス〔2-(メトキシメトキシ)エチル〕アミン、トリス〔2-(メトキシエトキシ)エチル〕アミン、トリス〔2-((2-メトキシエトキシ)メトキシ)エチル〕アミン、トリス〔2-(2-メトキシエトキシ)エチル〕アミン、トリス〔2-(1-メトキシエトキシ)エチル〕アミン、トリス〔2-(1-エトキシプロポキシ)エチル〕アミン、トリス〔2-((2-ヒドロキシエトキシ)エトキシ)エチル〕アミン、4, 7, 13, 16, 21, 24-ヘキサオキサー-1, 10-ジアザビシクロ[8. 8. 8]ヘキサコサン、4, 7, 13, 18-テトラオキサー-1, 10-ジアザビシクロ[8. 5. 5]エイコサン、1, 4, 10, 13-テトラオキサー-7, 16-ジアザビシクロオクタデカ

ン、1-アザ-12-クラウン-4、1-アザ-15-クラウン-5、1-アザ-18-クラウン-6等が挙げられる。特に第三級アミン、アニリン誘導体、ピロリジン誘導体、ビリジン誘導体、キノリン誘導体、アミノ酸誘導体、ヒドロキシ基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物、アミド誘導体、イミド誘導体、トリス〔2-(メトキシメトキシ)エチル〕アミン、トリス〔(2-(2-メトキシエトキシ)エチル)アミン、トリス〔2-((2-メトキシエトキシ)メチル)エチル〕アミン、1-アザ-15-クラウン-5等が好ましい。

【0166】なお、上記塩基性化合物は1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができ、その配合量は全ベース樹脂100部に対して0.01~2部、特に0.01~1部が好適である。配合量が0.01部より少ないと配合効果がなく、2部を超えると感度が低下しすぎる場合がある。

【0167】更に、本発明のレジスト材料に、(E)成分として配合される分子内に≡C-COOH、好ましくは-R⁵⁷-COOH (R⁵⁷は炭素数1~10の直鎖状又は分岐状のアルキレン基)で示される基を有する芳香族化合物は、例えば下記I群及びII群から選ばれる1種又は2種以上の化合物を使用することができるが、これらに限定されるものではない。(E)成分の配合により、レジストのPED安定性を向上させ、窒化膜基板上でのエッジラフネスを改善することができる。

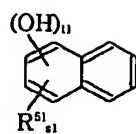
〔I群〕下記一般式(16)~(25)で示される化合物のフェノール性水酸基の水素原子の一部又は全部を-R⁵⁷-COOH (R⁵⁷は炭素数1~10の直鎖状又は分岐状のアルキレン基)により置換してなり、かつ分子内のフェノール性水酸基(C)と≡C-COOHで示される基(D)とのモル比率がC/(C+D)=0.1~1.0である化合物。

〔II群〕下記一般式(26)、(27)で示される化合物。

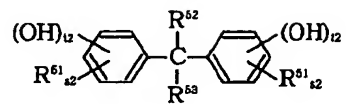
【0168】

【化52】

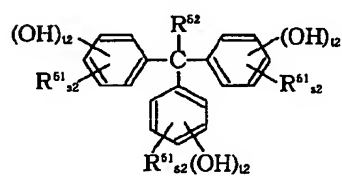
〔1群〕



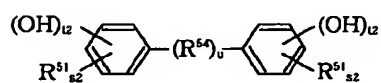
(16)



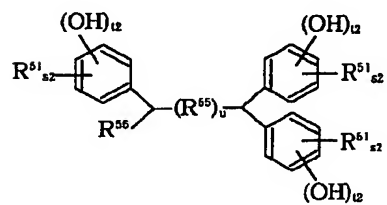
(17)



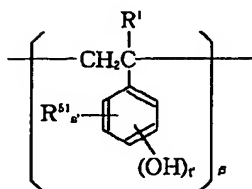
(18)



(19)



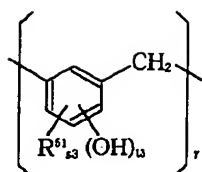
(20)



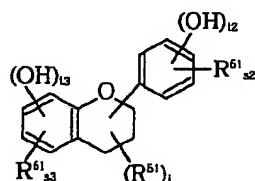
(21)

〔0169〕

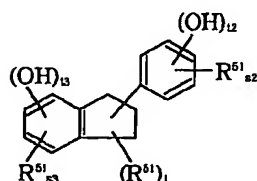
〔化53〕



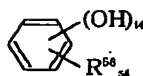
(22)



(23)



(24)



(25)

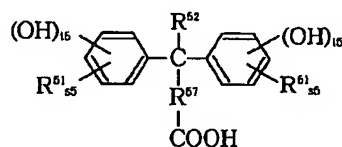
(但し、式中R¹は水素原子又はメチル基であり、R⁵¹、R⁵²はそれぞれ水素原子又は炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキル基又はアルケニル基であり、R⁵³は水素原子又は炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキル基又はアルケニル基、或いは-(R⁵⁷)_h-COOR'基(R'は水素原子又は-R⁵⁷-COOH)であり、R⁵⁴は-(CH₂)_i- (i=2～10)、炭素数6～10のアリーレン基、カルボニル基、スルホニル基、酸素原子又は硫黄原子、R⁵⁵は炭素数1～10のアルキレン基、炭素数6～10のアリーレン基、カルボニル基、スルホニル基、酸素原子又は硫黄原子、R⁵⁶は水素原子又は炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキル基、アルケニル基、それぞれ水酸基で置換されたフェニル基又はナフチル基であり、R⁵⁷は炭素数1～10の直*

*鎖状又は分岐状のアルキレン基、R⁵⁸は水素原子又は炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキル基又はアルケニル基又は-R⁵⁷-COOH基である。jは0～5の整数であり、u、hは0又は1である。s₁、t₁、s₂、t₂、s₃、t₃、s₄、t₄はそれぞれs₁+t₁=8、s₂+t₂=5、s₃+t₃=4、s₄+t₄=6を満足し、かつ各フェニル骨格中に少なくとも1つの水酸基を有するような数である。βは式(21)の化合物を重量平均分子量1,000～5,000とする数、γは式(22)の化合物を重量平均分子量1,000～10,000とする数である。)

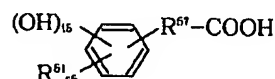
[0170]

[化54]

〔I I群〕



(26)



(27)

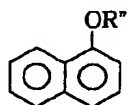
(R⁵¹、R⁵²、R⁵⁷は上記と同様の意味を示す。s₅、t₅は、s₅ ≥ 0、t₅ ≥ 0で、s₅ + t₅ = 5を満足する数である。)

【0171】上記(E)成分として、具体的には下記一般式ⅢⅠ-1～14及びⅣ-1～6で示される化合*

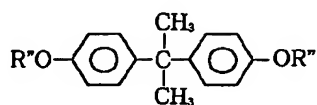
*物を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0172】

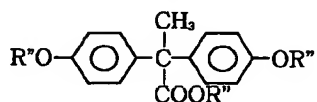
【化55】



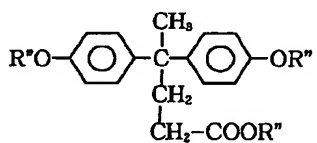
〔Ⅲ-1〕



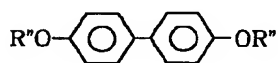
〔Ⅲ-2〕



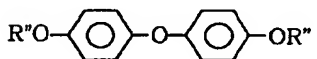
〔Ⅲ-3〕



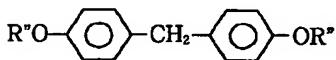
〔Ⅲ-4〕



〔Ⅲ-5〕



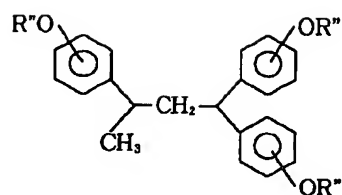
〔Ⅲ-6〕



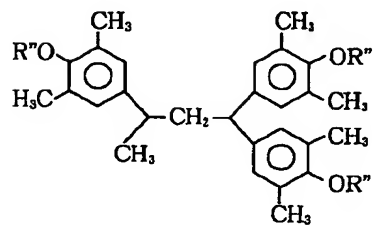
〔Ⅲ-7〕

【0173】

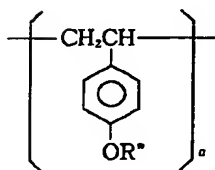
【化56】



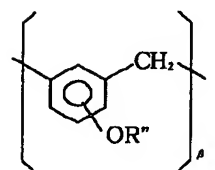
(III-8)



(III-9)



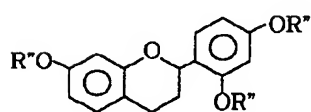
(III-10)



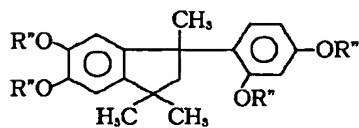
(III-11)

【0174】

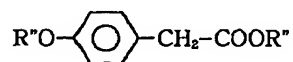
* * 【化57】



(III-12)



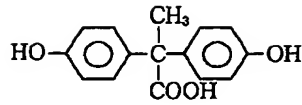
(III-13)



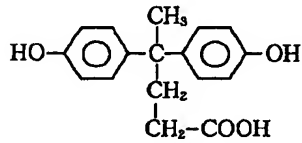
(III-14)

(但し、R'' は水素原子又はCH₂COOH基を示し、各化合物においてR'' の10～100モル%はCH₂COOH基である。α、βは上記と同様の意味を示す。)

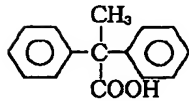
【0175】
【化58】



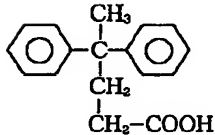
[IV-1]



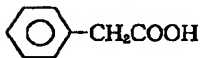
[IV-2]



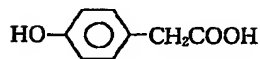
[IV II-3]



[IV-4]



[IV-5]



[IV-6]

【0176】なお、上記分子内に≡C-COOHで示される基を有する芳香族化合物は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0177】上記分子内に≡C-COOHで示される基を有する芳香族化合物の添加量は、ベース樹脂100部に対して0.1～5部、より好ましくは1～3部である。0.1部より少ないと窒化膜基板上での裾引き及びPEDの改善効果が十分に得られない場合があり、5部より多いとレジスト材料の解像性が低下する場合がある。

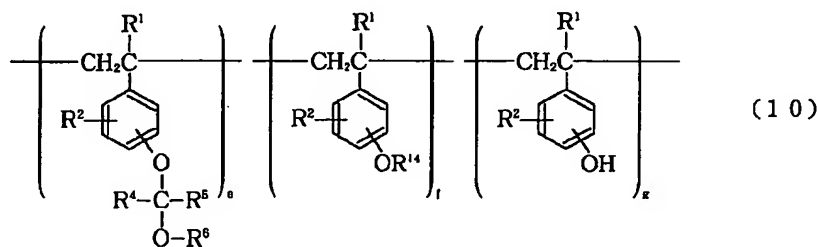
*

【0178】(F)成分の上記(B)成分に係る架橋されている高分子化合物とは別のベース樹脂としては、特に下記一般式(10)で示される繰り返し単位を有する重量平均分子量が3,000～300,000の高分子化合物が好適に使用される。

【0179】更に(F)成分を配合することにより、パターンの寸法制御、パターンの形状コントロールを任意に行うことができ、有利である。

【0180】

【化59】



(10)

【0181】上記式において、R¹、R²、R⁴、R⁵、R⁶は上記と同様の意味を示し、R¹⁴は上記式(5)とは異なる酸不安定基であり、例えば上記式(6)で示され

50

る基、炭素数4～20の三級アルキル基、各アルキル基がそれぞれ炭素数1～6のトリアルキルシリル基、炭素数4～20のオキソアルキル基等である。

【0182】 e 、 f はそれぞれ0又は正数であり、 e 、 f が同時に0となることがあり、 g は正数であり、 $e + f + g = 1$ である。これらの組成比は $0 \leq e / (e + f + g) \leq 0.5$ 、好ましくは $0.1 \leq e / (e + f + g) \leq 0.4$ 、 $0 \leq f / (e + f + g) \leq 0.5$ 、好ましくは $0 \leq f / (e + f + g) \leq 0.2$ 、 $0.4 \leq g / (e + f + g) \leq 0.9$ 、好ましくは $0.6 \leq g / (e + f + g) \leq 0.8$ である。 e の全体($e + f + g$ 、以下同様)に対する割合が0.5を超え、 f の全体に対する割合が0.5を超え、 g の全体に対する割合が0.9を超えるか、或いは g の全体に対する割合が0.4に満たないと、アルカリ溶解速度のコントラストが小さくなり、解像度が悪くなる場合がある。 e 、 f 、 g はその値を上記範囲内で適宜選定することによりパターン寸法制御、パターンの形状コントロールを任意に行うことができる。

【0183】このような高分子化合物は、重量平均分子量が3,000~300,000、好ましくは5,000~30,000である必要がある。重量平均分子量が3,000に満たないとレジスト材料が耐熱性に劣るものとなり、300,000を超えるとアルカリ溶解性が低下し、解像性が悪くなる。

【0184】更に、この(F)成分のベース樹脂においても、分子量分布(M_w/M_n)が広い場合は低分子量や高分子量のポリマーが存在し、低分子量のポリマーが多く存在すると耐熱性が低下する場合があり、高分子量のポリマーが多く存在するとアルカリに対して溶解し難いものを含み、パターン形成後の裾引きの原因となる場合がある。それ故、パターンルールが微細化することによってこのような分子量、分子量分布の影響が大きくなり易い*30

*ことから、微細なパターン寸法に好適に用いられるレジスト材料を得るには、ベース樹脂の分子量分布は1.0~2.5、特に1.0~1.5の狭分散であることが好ましい。

【0185】なお、(F)成分のベース樹脂の配合量と(B)成分のベース樹脂(架橋されている高分子化合物)との配合割合は、0:100~90:10の重量比が好ましく、特に0:100~50:50が好適である。上記(F)成分のベース樹脂の配合量が上記重量比より多いと、(B)成分のベース樹脂(架橋されている高分子化合物)による所望の効果が得られない場合がある。

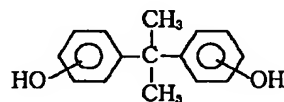
【0186】本発明のレジスト材料には、更に(G)成分として溶解制御剤を添加することができ、これによりコントラストを向上させることができる。溶解制御剤としては、平均分子量が100~1,000、好ましくは150~800で、かつ分子内にフェノール性水酸基を2つ以上有する化合物の該フェノール性水酸基の水素原子を酸不安定基により全体として平均0~100モル%の割合で置換した化合物を配合する。

【0187】なお、フェノール性水酸基の水素原子の酸不安定基による置換率は、平均でフェノール性水酸基全体の0モル%以上、好ましくは30モル%以上であり、また、その上限は100モル%、より好ましくは80モル%である。

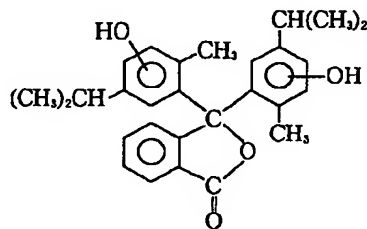
【0188】この場合、かかるフェノール性水酸基を2つ以上有する化合物としては、下記式(i)~(xi)で示されるものが好ましい。

【0189】

【化60】



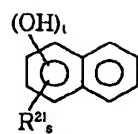
(i)



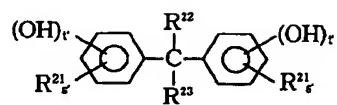
(ii)

【0190】

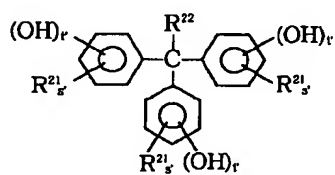
【化61】



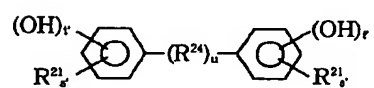
(iii)



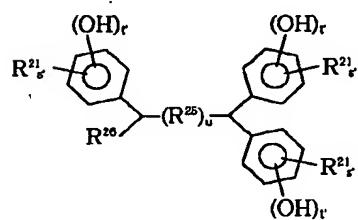
(iv)



(v)



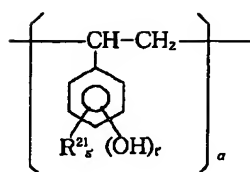
(vi)



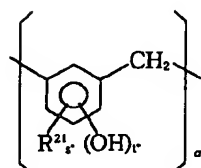
(vii)

【0191】

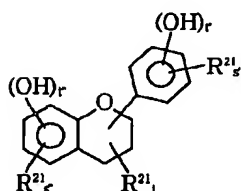
【化62】



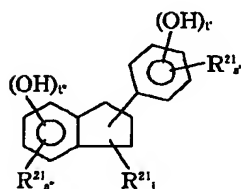
(viii)



(ix)



(x)



(xi)

(但し、式中 R^{21} 、 R^{22} はそれぞれ水素原子又は炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキル基又はアルケニル基であり、 R^{23} は水素原子又は炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキル基又はアルケニル基、あるいは $-(R^{27})_h-COOH$ であり、 R^{24} は $-(CH_2)_i-$ ($i=2\sim 10$)、炭素数6～10のアリーレン基、カルボニル基、スルホニル基、酸素原子又は硫黄原子、 R^{25} は炭素数1～10のアルキレン基、炭素数6～10のアリーレン基、カルボニル基、スルホニル基、酸素原子又は硫黄原子、 R^{26} は水素原子又は炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキル基、アルケニル基、それぞれ水酸基で置換されたフェニル基又はナフチル基であり、 R^{27} は炭素数1～10の直鎖状又は分岐状のアルキレン基である。また、 j は0～5の整数であり、 u 、 h は0又は1である。 s 、 t 、 s' 、 t' 、 s'' 、 t'' はそれぞれ $s+t=8$ 、 $s'+t'=5$ 、 $s''+t''=4$ を満足し、かつ各フェニル骨格中に少なくとも1つの水酸基を有するような数である。 α は式(viii)、(ix)の化合物の分子量を100～1,000とする数である。)

【0192】上記式中 R^{21} 、 R^{22} としては、例えば水素原子、メチル基、エチル基、ブチル基、プロピル基、エチニル基、シクロヘキシル基、 R^{23} としては、例えば R^{21} 、 R^{22} と同様なもの、あるいは $-COOH$ 、 $-CH_2COOH$ 、 R^{24} としては、例えばエチレン基、フェニレン基、カルボニル基、スルホニル基、酸素原子、硫黄原子等、 R^{25} としては、例えばメチレン基、あるいは R^{24} と同様なもの、 R^{26} としては例えば水素原子、メチル基、エチル基、ブチル基、プロピル基、エチニル基、シクロヘキシル基、それぞれ水酸基で置換されたフェニル基、ナフチル基等が挙げられる。

【0193】ここで、溶解制御剤の酸不安定基としては、上記一般式(5)、一般式(6)で示される基、炭素数4～20の三級アルキル基、各アルキル基がそれぞれ炭素数1～6のトリアルキルシリル基、炭素数4～20のオキソアルキル基等が挙げられる。

【0194】上記フェノール性水酸基を酸不安定基で部分置換した化合物(溶解制御剤)の配合量は、ベース樹脂100部に対し、0～50部、好ましくは5～50

50部、より好ましくは10～30部であり、単独又は2種

以上を混合して使用できる。配合量が5部に満たないと解像性の向上がない場合があり、50部を超えるとパターン膜の膜減りが生じ、解像度が低下する場合がある。

【0195】なお、上記のような溶解制御剤はフェノール性水酸基を有する化合物にベース樹脂と同様に酸不安定基を化学反応させることにより合成することができる。

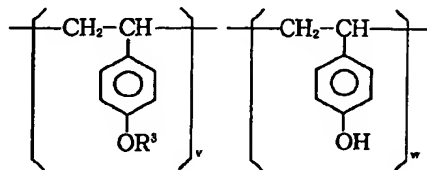
【0196】本発明のレジスト材料は、上記溶解制御剤の代わりに又はこれに加えて別の溶解制御剤として重量平均分子量が1,000を超え3,000以下で、かつ10分子内にフェノール性水酸基を有する化合物の該フェノ*

*ール性水酸基の水素原子を酸不安定基により全体として平均0%以上60%以下の割合で部分置換した化合物を配合することができる。

【0197】この場合、かかる酸不安定基でフェノール性水酸基の水素原子が部分置換された化合物としては、下記一般式(28)で示される繰り返し単位を有し、重量平均分子量が1,000を超え3,000以下である化合物から選ばれる1種又は2種以上の化合物が好ましい。

【0198】

【化63】



(28)

(但し、式中R³は酸不安定基を示し、v、wはそれぞれ0 ≤ v / (v + w) ≤ 0.6を満足する数である。)

【0199】ここで、溶解制御剤の酸不安定基としては、上記一般式(5)、一般式(6)で示される基、炭素数4~20の三級アルキル基、各アルキル基がそれぞれ炭素数1~6のトリアルキルシリル基、炭素数4~20のオキソアルキル基等が挙げられる。

【0200】上記別の溶解制御剤の配合量は、上記溶解制御剤と合計した溶解制御剤全体としてベース樹脂100部に対し0~50部、特に0~30部、好ましくは1部以上用いるような範囲であることが好ましい。

【0201】なお、上記のような別の溶解制御剤は、フェノール性水酸基を有する化合物にベース樹脂と同様に酸不安定基を化学反応させることにより合成することができる。

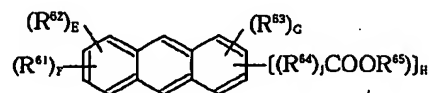
【0202】更に、本発明のレジスト材料には、(H)成分の紫外線吸収剤として波長248nmでのモル吸光率が10,000以下の化合物を配合することができる。これによって、反射率の異なる基板に対し、適切な透過率を有するレジストの設計・制御が可能となる。

【0203】具体的には、ペンタレン、インデン、ナフタレン、アズレン、ペブタレン、ピフェニレン、インダ※

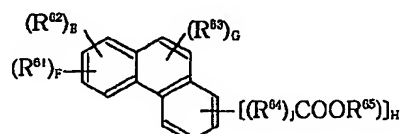
※セン、フルオレン、フェナレン、フェナントレン、アントラセン、フルオランテン、アセフェナントリレン、アセアントリレン、トリフェニレン、ピレン、クリセン、ナフタレン、ブレイアデン、ピセン、ベリレン、ペンタフェン、ペンタセン、ベンゾフェナントレン、アントラキノ、アントロンベンズアントロン、2,7-ジメトキシナフタレン、2-エチル-9,10-ジメトキシアントラセン、9,10-ジメチルアントラセン、9-エトキシアントラセン、1,2-ナフトキノ、9-フルオレン、下記一般式(29)、(30)等の縮合多環炭化水素誘導体、チオキサンテン-9-オン、チアントレン、ジベンゾチオフェン等の縮合複素環誘導体、2,3,4-トリビトロキシベンゾフェノン、2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、3,5-ジヒドロキシベンゾフェノン、4,4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン等のベンゾフェノン誘導体、スクエアル酸、ジメチルスクエアレート等のスクエアル酸誘導体等が挙げられる。

【0204】

【化64】



(29)



(30)

(式中、 $R^{61} \sim R^{63}$ はそれぞれ独立に水素原子、直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、直鎖状もしくは分岐状のアルコキシ基、直鎖状もしくは分岐状のアルコシアルキル基、直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基又はアリール基である。 R^{64} は酸素原子を含んでもよい置換もしくは非置換の2価の脂肪族炭化水素基、酸素原子を含んでもよい置換もしくは非置換の2価の脂環式炭化水素基、酸素原子を含んでもよい置換もしくは非置換の2価の芳香族炭化水素基又は酸素原子であり、 R^{65} は酸不安定基である。 J は0又は1である。 E 、 F 、 G はそれぞれ0又は1～9の整数、 H は1～10の正の整数で、かつ $E+F+G+H \leq 10$ を満足する。)

【0205】更に詳しくは、上記式(29)、(30)において、 $R^{61} \sim R^{63}$ はそれぞれ独立に水素原子、直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、直鎖状もしくは分岐状のアルコキシ基、直鎖状もしくは分岐状のアルコシアルキル基、直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基又はアリール基であり、直鎖状又は分岐状のアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、 sec -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基等の炭素数1～10のものが好適であり、中でもメチル基、エチル基、イソプロピル基、 $tert$ -ブチル基がより好ましく用いられる。直鎖状又は分岐状のアルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、 n -ブトキシ基、 sec -ブトキシ基、 $tert$ -ブトキシ基、ヘキシロキシ基、シクロヘキシロキシ基等の炭素数1～8のものが好適であり、中でもメトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、 $tert$ -ブトキシ基がより好ましく用いられる。直鎖状又は分岐状のアルコシアルキル基としては、例えばメトキシメチル基、1-エトキシエチル基、1-エトキシプロピル基、1-プロポキシエチル基、 $tert$ -ブトキシエチル基等の炭素数2～10のものが好適であり、中でもメトキシメチル基、1-エトキシエチル基、1-エトキシプロピル基、1-プロポキシエチル基等が好ましい。直鎖状又は分岐状のアルケニル基としては、ビニル基、プロペニル基、アリル基、ブテニル基のような炭素数2～4のものが好適である。アリール基としては、フェニル基、キシリル基、トルイル基、クメニル基のような炭素数6～14のものが好適である。

【0206】 R^{64} は酸素原子を含んでもよい置換もしくは非置換の2価の脂肪族炭化水素基、酸素原子を含んでもよい置換もしくは非置換の2価の脂環式炭化水素基、酸素原子を含んでもよい置換もしくは非置換の2価の芳香族炭化水素基又は酸素原子である。なお、式中の J は0又は1であり、 J が0の場合は $-R^{64}$ 一結合部は単結合となる。

【0207】酸素原子を含んでもよい置換もしくは

非置換の2価の脂肪族炭化水素基としては、例えばメチレン基、エチレン基、 n -プロピレン基、イソプロピレン基、 n -ブチレン基、 sec -ブチレン基、 $-CH_2O-$ 基、 $-CH_2CH_2O-$ 基、 $-CH_2OCH_2-$ 基のような炭素数1～10のものが好適であり、中でもメチレン基、エチレン基、 $-CH_2O-$ 基、 $-CH_2CH_2O-$ 基がより好ましく用いられる。

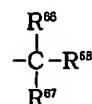
【0208】酸素原子を含んでもよい置換もしくは非置換の2価の脂環式炭化水素基としては、例えば1,4-シクロヘキシレン基、2-オキサシクロヘキサン-1,4-イレン基、2-チアシクロヘキサン-1,4-イレン基のような炭素数5～10のものが挙げられる。

【0209】酸素原子を含んでもよい置換もしくは非置換の2価の芳香族炭化水素基としては、例えば o -フェニレン基、 p -フェニレン基、1,2-キシレン-3,6-イレン基、トルエン-2,5-イレン基、1-クメン-2,5-イレン基のような炭素数6～14のもの、あるいは $-CH_2Ph-$ 基、 $-CH_2PhCH_2-$ 基、 $-OCH_2Ph-$ 基、 $-OCH_2PhCH_2O-$ 基(Ph はフェニレン基)等の炭素数6～14のアリルアルキレン基が挙げられる。

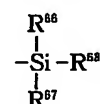
【0210】また、 R^{65} は酸不安定基であるが、ここでいう酸不安定基とはカルボキシル基を酸の存在下で分解し得る1種以上の官能基で置換したものを意味し、酸の存在下に分解してアルカリ可溶性を示す官能基を遊離するものである限り特に限定されるものではないが、特に下記一般式(31a)、(31b)、(31c)で示される基が好ましい。

【0211】

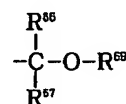
【化65】



(31a)



(31b)



(31c)

(式中、 $R^{66} \sim R^{69}$ はそれぞれ独立に水素原子、直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、直鎖状もしくは分岐状のアルコキシ基、直鎖状もしくは分岐状のアルコシアルキル基、直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基又はアリール基であり、かつ、これらの基は鎖中にカルボニル基を含んでもよいが、 $R^{66} \sim R^{69}$ の全てが水素原子であってはならない。また、 R^{66} と R^{67} は互いに結合して環を形成していてもよい。 R^{69} は直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、直鎖状もしくは分岐状のアルコシアルキル基、直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基又はアリール基であり、かつ、これらの基は鎖中にカルボニル基を含んでもよい。また、 R^{69} は R^{66} と結合して環を形成していてもよい。)

【0212】この場合、上記直鎖状又は分岐状のアルキ

ル基、直鎖状又は分岐状のアルコキシ基、直鎖状又は分岐状のアルコキシアルキル基、直鎖状又は分岐状のアルケニル基、アリール基としては、上記R⁶¹~R⁶³と同様のものを例示することができる。

【0213】また、式(31a)においてR⁶⁶とR⁶⁷が互いに結合して形成される環としては、例えばシクロヘキシリデン基、シクロペンチリデン基、3-オキシシクロヘキシリデン基、3-オキソ-4-オキサシクロヘキシリデン基、4-メチルシクロヘキシリデン基等の炭素数4~10のものが挙げられる。

【0214】また、式(31b)においてR⁶⁶とR⁶⁷が互いに結合して形成される環としては、例えば1-シラシクロヘキシリデン基、1-シラシクロペンチリデン基、3-オキソ-1-シラシクロペンチリデン基、4-メチル-1-シラシクロペンチリデン基等の炭素数3~9のものが挙げられる。

【0215】更に、式(31c)においてR⁶⁹とR⁶⁶が互いに結合して形成される環としては、例えば2-オキサシクロヘキシリデン基、2-オキサシクロペンチリデン基、2-オキソ-4-メチルシクロヘキシリデン基等の炭素数4~10のものが挙げられる。

【0216】ここで、上記式(31a)で表わされる基としては、例えばtert-アミル基、1, 1-ジメチルエチル基、1, 1-ジメチルブチル基、1-エチル-1-メチルプロピル基、1, 1-ジエチルプロピル基等の炭素数4~10の三級アルキル基のほか、1, 1-ジメチル-3-オキソブチル基、3-オキソシクロヘキシル基、1-メチル-3-オキソ-4-オキサシクロヘキシル基などの3-オキソアルキル基が好適である。

【0217】上記式(31b)で表わされる基として

は、例えばトリメチルシリル基、エチルジメチルシリル基、ジメチルプロピルシリル基、ジエチルメチルシリル基、トリエチルシリル基、tert-ブチルジメチルシリル基等の炭素数3~10のトリアルキルシリル基が好適である。

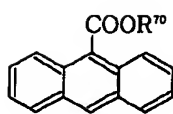
【0218】上記式(31c)で表わされる基としては、例えば1-メトキシメチル基、1-メトキシエチル基、1-エトキシエチル基、1-エトキシプロピル基、1-エトキシイソブチル基、1-n-プロポキシエチル基、1-tert-ブトキシエチル基、1-n-ブトキシエチル基、1-イソブトキシエチル基、1-tert-ペントキシエチル基、1-シクロヘキシルオキシエチル基、1-(2'-n-ブトキシエトキシ)エチル基、1-(2-エチルヘキシルオキシ)エチル基、1-{4-(アセトキシメチル)シクロヘキシルメチルオキシ}エチル基、1-{4-(tert-ブトキシカルボニルオキシメチル)シクロヘキシルメチルオキシ}エチル基、1-メトキシ-1-メチルエチル基、1-エトキシプロピル基、ジメトキシメチル基、ジエトキシメチル基、2-テトラヒドロフランニル基、2-テトラヒドロピラニル基等の炭素数2~8のものが好適である。

【0219】なお、上記式(29)、(30)において、E、F、Gはそれぞれ0又は1~9の正の整数、Hは1~10の正の整数で、E+F+G+H≤10を満足する。

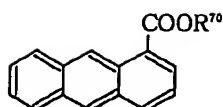
【0220】上記式(29)、(30)の化合物の好ましい具体例としては、下記(32a)~(32j)で示される化合物等が挙げられる。

【0221】

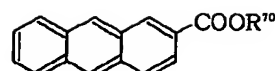
【化66】



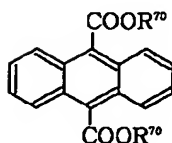
(32 a)



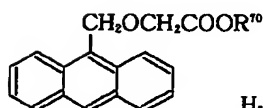
(32 b)



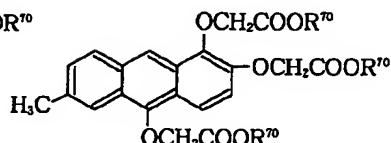
(32 c)



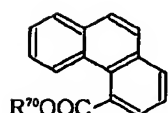
(32 d)



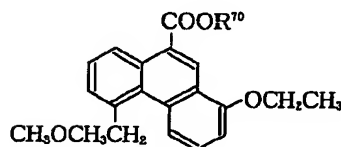
(32 e)



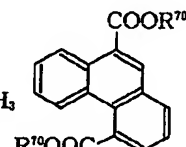
(32 f)



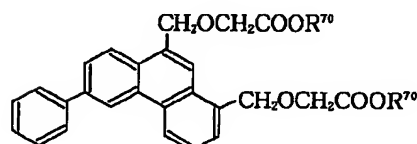
(32 g)



(32 h)



(32 i)



(32 j)

(式中、R⁷⁰は酸不安定基である。)

【0222】また、紫外線吸収剤としては、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホキシド、ビス(4-tert-ブトキシフェニル)スルホキシド、ビス(4-tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル)スルホキシド、ビス[4-(1-エトキシエトキシ)フェニル]スルホキシド等のジアリールスルホキシド誘導体、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-tert-ブトキシフェニル)スルホン、ビス(4-tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル)スルホン、ビス[4-(1-エトキシエトキシ)フェニル]スルホン、ビス[4-(1-エトキシプロポキシ)フェニル]スルホン等のジアリールスルホン誘導体、ベンゾキノンジアジド、ナフトキノンジアジド、アントラキノンジアジド、ジアゾフルオレン、ジアゾテトラロン、ジアゾフェナントロン等のジアゾ化合物、ナフトキノノン-1, 2

ージアジド-5-スルホン酸クロリドと2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノンとの完全もしくは部分エステル化合物、ナフトキノノン-1, 2-ジアジド-4-スルホン酸クロリドと2, 4, 4'-トリヒドロキシベンゾフェノンとの完全もしくは部分エステル化合物等のキノンジアジド基含有化合物等を用いることもできる。

【0223】紫外線吸収剤として好ましくは、9-アントラセンカルボン酸tert-ブチル、9-アントラセンカルボン酸tert-アミル、9-アントラセンカルボン酸tert-メトキシメチル、9-アントラセンカルボン酸tert-エトキシエチル、9-アントラセンカルボン酸tert-テトラヒドロピラニル、9-アントラセンカルボン酸tert-テトラヒドロフラニル、ナフトキノノン-1, 2-ジアジド-5-スルホン酸クロリドと2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノンとの部分エステル化合物等を挙げることができる。

【0224】上記(H)成分の紫外線吸収剤の配合量は、ベース樹脂100部に対して0~10部、より好ましくは0.5~10部、更に好ましくは1~5部であることが好ましい。

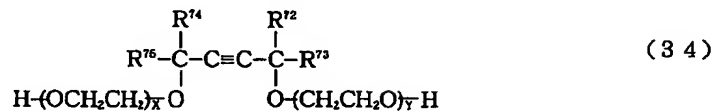
【0225】更に、本発明のレジスト材料には、(I)成分としてアセチレンアルコール誘導体を配合することができ、これにより保存安定性を向上させることができ*

＊る。

【0226】アセチレンアルコール誘導体としては、下記一般式(33)、(34)で示されるものを好適に使用することができる。

【0227】

【化67】



(式中、R⁷¹、R⁷²、R⁷³、R⁷⁴、R⁷⁵はそれぞれ水素原子、又は炭素数1~8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であり、X、Yは0又は正数を示し、下記値を満足する。0≤X≤30、0≤Y≤30、0≤X+Y≤40である。)

【0228】アセチレンアルコール誘導体として好ましくは、サーフィノール61、サーフィノール82、サーフィノール104、サーフィノール104E、サーフィノール104H、サーフィノール104A、サーフィノールTG、サーフィノールPC、サーフィノール440、サーフィノール465、サーフィノール485 (Air Products and Chemicals Inc. 製)、オルフィンE1004 (日信化学工業 株) 製) 等が挙げられる。

【0229】上記アセチレンアルコール誘導体の添加量は、レジスト組成物100重量%中0.01~2重量%、より好ましくは0.02~1重量%である。0.01重量%より少ないと塗布性及び保存安定性の改善効果が十分に得られない場合があり、2重量%より多いとレジスト材料の解像性が低下する場合がある。

【0230】本発明のレジスト材料には、上記成分以外に任意成分として塗布性を向上させるために慣用されている界面活性剤を添加することができる。なお、任意成分の添加量は、本発明の効果を妨げない範囲で通常量とすることができる。

【0231】ここで、界面活性剤としては非イオン性のものが好ましく、パーフルオロアルキルポリオキシエチレンエタノール、フッ素化アルキルエステル、パーフルオロアルキルアミンオキシサイド、含フッ素オルガノシロキサン系化合物等が挙げられる。例えばフロラード「FC-430」、「FC-431」(いずれも住友スリーエム 株) 製)、サーフロン「S-141」、「S-145」、「S-381」、「S-383」(いずれも旭

硝子 株) 製)、ユニダイン「DS-401」、「DS-403」、「DS-451」(いずれもダイキン工業 株) 製)、メガファック「F-8151」、「F-171」、「F-172」、「F-173」、「F-177」(大日本インキ工業 株) 製)、「X-70-092」、「X-70-093」(いずれも信越化学工業 株) 製) 等を挙げることができる。好ましくは、フロラード「FC-430」(住友スリーエム 株) 製)、「X-70-093」(信越化学工業 株) 製) が挙げられる。

【0232】本発明のレジスト材料を使用してパターンを形成するには、公知のリソグラフィ技術を採用して行うことができ、例えばシリコンウェハー等の基板にスピニング等の手法で膜厚が0.5~2.0μmとなるように塗布し、これをホットプレート上で60~150℃、1~10分間、好ましくは80~120℃、1~5分間プリバークする。次いで目的のパターンを形成するためのマスクを上記のレジスト膜上にカざし、波長300nm以下の遠紫外線、エキシマレーザー、X線等の高エネルギー線もしくは電子線を露光量1~200mJ/cm²程度、好ましくは10~100mJ/cm²程度となるように照射した後、ホットプレート上で60~150℃、1~5分間、好ましくは80~120℃、1~3分間ポストエクスポージャーバーク(PEB)する。更に、0.1~5%、好ましくは2~3%テトラメチルアンモニウムハイドロオキシサイド(TMAH)等のアルカリ水溶液の現像液を用い、0.1~3分間、好ましくは0.5~2分間、浸漬(dip)法、バドル(puddle)法、スプレー(spray)法等の常法により現像することにより基板上に目的のパターンが形成される。なお、本発明材料は、特に高エネルギー線の中でも254~193nmの遠紫外線又はエキシマレーザー、X線及び電子線による微細パターンニング

に最適である。また、上記範囲を上限及び下限から外れる場合は、目的のパターンを得ることができない場合がある。

【0233】

【発明の効果】本発明のレジスト材料は、高エネルギー線に感応し、感度、解像性、プラズマエッチング耐性に優れ、しかもレジストパターンの耐熱性、再現性にも優れている。また、パターンがオーバーハング状になりにくく、寸法制御性に優れている。更に、アセチレンアルコール誘導体の配合により保存安定性が向上する。従って、本発明のレジスト材料は、これらの特性より、特にKrFエキシマレーザーの露光波長での吸収が小さいレジスト材料となり得るもので、微細でしかも基板に対して垂直なパターンを容易に形成でき、このため超LSI製造用の微細パターン形成材料として好適である。

【0234】

【実施例】以下、合成例、実施例及び比較例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は下記例に制限されるものではない。

【0235】【合成例1】2Lのフラスコにポリヒドロキシスチレン100gをジメチルホルムアミド1,000mlに溶解させ、触媒量のp-トルエンスルホン酸を添加した後、20℃で攪拌しながらエチルビニルエーテル30g、トリエチレングリコールジビニルエーテル2gを添加した。1時間反応させた後に、濃アンモニア水により中和し、水10Lに中和反応液を滴下したところ、白色固体が得られた。これを濾過後、アセトン500mlに溶解させ、水10Lに滴下し、濾過後、真空乾燥した。得られたポリマーは、¹H-NMRからポリヒドロキシスチレンの水酸基の水素原子が27%エトキシエチル化され、3%が架橋されたことが確認された(Poly m. 1)。

【0236】【合成例2】2Lのフラスコにポリヒドロキシスチレン100gをジメチルホルムアミド1,000mlに溶解させ、触媒量のp-トルエンスルホン酸を添加した後、20℃で攪拌しながらエチルビニルエーテル30g、1,4-ジビニロキシメチルシクロヘキサン2gを添加した。1時間反応させた後に、濃アンモニア水により中和し、水10Lに中和反応液を滴下したところ、白色固体が得られた。これを濾過後、アセトン500mlに溶解させ、水10Lに滴下し、濾過後、真空乾燥した。得られたポリマーは、¹H-NMRからポリヒドロキシスチレンの水酸基の水素原子が27%エトキシエチル化され、3%が架橋されたことが確認された。

【0237】更に、得られた部分架橋化されたエトキシエトキシ化ポリヒドロキシスチレン50gをピリジン500mlに溶解させ、45℃で攪拌しながら二炭酸ジtert-ブチル7gを添加した。1時間反応させた後、水3Lに反応液を滴下したところ、白色固体が得られた。これを濾過後、アセトン50mlに溶解させ、水

2Lに滴下し、濾過後、真空乾燥させ、ポリマーを得た。得られたポリマーは下記示性式(Poly m. 2)で示される構造を有し、¹H-NMRからポリヒドロキシスチレンの水酸基の水素原子のエトキシエチル化率は27%、水酸基の水素原子のtert-ブトキシカルボニル化率は8%であった。

【0238】【合成例3】2Lのフラスコにポリヒドロキシスチレン50gをジメチルホルムアミド500mlに溶解させ、触媒量のp-トルエンスルホン酸を添加した後、20℃で攪拌しながらエチルビニルエーテル27g、1,4-ジビニロキシメチルシクロヘキサン3gを添加した。1時間反応させた後に、濃アンモニア水により中和し、水10Lに中和反応液を滴下したところ、白色固体が得られた。これを濾過後、アセトン500mlに溶解させ、水10Lに滴下し、濾過後、真空乾燥した。得られたポリマーは、¹H-NMRからポリヒドロキシスチレンの水酸基の水素原子が24%エトキシエチル化され、10%が架橋されたことが確認された(Poly m. 3)。

【0239】【合成例4~7】合成例1~3と同様な方法により下記示性式(Poly m. 4~7)で示されるポリマーを得た。

【0240】【合成例8】2Lのフラスコにポリヒドロキシスチレン100gをテトラヒドロフラン900gに溶解させ、メタンスルホン酸3.9gを添加した後、30℃で攪拌しながらエチル1-プロペニルエーテル28.2gを添加し、3時間反応させた。次いで、1,4-ブタンジオールジビニルエーテル3.8gを添加し、0.5時間反応させた後、濃アンモニア水により中和した。この反応液を酢酸エチルに溶媒交換し、純水と少量のアセトンを使用し、6回分液精製した後、アセトンに溶媒交換し、20Lの純水に滴下したところ、白色固体が得られた。これを濾過後、純水で2回洗浄、濾過後、真空乾燥した。得られたポリマーは下記示性式(Poly m. 8)で示される構造を有し、¹H-NMRからポリヒドロキシスチレンの水酸基の水素原子が26%エトキシプロポキシ化され、5.5%が架橋されたことが確認された。

【0241】【合成例9,10】合成例8と同様な方法により下記示性式(Poly m. 9,10)で示されるポリマーを得た。

【0242】【合成例11】2Lのフラスコにポリヒドロキシスチレン100gをテトラヒドロフラン900gに溶解させ、メタンスルホン酸3.9gを添加した後、30℃で攪拌しながらエチル1-プロペニルエーテル20.0gを添加し、3時間反応させた後、1,4-ブタンジオールジビニルエーテル3.8gを添加した。0.5時間反応させた後に、濃アンモニア水により中和した。この反応液を酢酸エチルに溶媒交換し、純水と少量のアセトンを使用し、6回分液精製した後、アセトンに

溶媒交換し、20Lの純水に滴下したところ、白色固体が得られた。これを濾過後、純水で2回洗浄、濾過後、真空乾燥した。

【0243】更に、得られた部分架橋化されたエトキシプロポキシ化ポリヒドロキシルスチレン50gをピリジン300gに溶解させ、40℃で攪拌しながら二炭酸ジtert-ブチル4.5gを添加した。1時間反応させた後、水10Lに反応液を滴下したところ、白色固体が得られた。これを濾過後、アセトン200mlに溶解させ、水2Lに滴下し、濾過後、真空乾燥させ、ポリマーを得た。得られたポリマーは下記示性式(Polym. 11)で示される構造を有し、¹H-NMRからポリヒドロキシルスチレンの水酸基の水素原子が21%エトキシプロポキシ化され、5%がtert-ブトキシカルボニル化され、5.5%が架橋されたことが確認された。

【0244】〔合成例12〕2Lのフラスコにポリヒドロキシルスチレン100gをテトラヒドロフラン900gに溶解させ、メタンスルホン酸3.9gを添加した後、30℃で攪拌しながらエチルビニルエーテル24.0gを添加し、1時間反応させた。次いで、1,4-ブタンジオールジビニルエーテル3.8gを添加し、0.5時間反応させた後、濃アンモニア水により中和した。この反応液を酢酸エチルに溶媒交換し、純水で6回分液精製した後、アセトンに溶媒交換し、20Lの純水に滴下したところ、白色固体が得られた。これを濾過後、純水で2回洗浄、濾過後、真空乾燥した。得られたポリマーは下記示性式(Polym. 12)で示される構造を有し、¹H-NMRからポリヒドロキシルスチレンの水酸基の水素原子が31%エトキシエチル化され、5.5%が架橋されたことが確認された。

【0245】〔合成例13〕2Lのフラスコにポリヒドロキシルスチレン100gをテトラヒドロフラン900gに溶解させ、メタンスルホン酸3.9gを添加した後、30℃で攪拌しながらエチルビニルエーテル16.4gを添加し、1時間反応させた。1,4-ブタンジオールジビニルエーテル3.8gを添加し、0.5時間反応させた後、濃アンモニア水により中和した。この反応液を酢酸エチルに溶媒交換し、純水で6回分液精製した後、アセトンに溶媒交換し、20Lの純水に滴下したとこ

ろ、白色固体が得られた。これを濾過後、純水で2回洗浄、濾過後、真空乾燥した。

【0246】更に、得られた部分架橋化されたエトキシエトキシ化ポリヒドロキシルスチレン50gをピリジン300gに溶解させ、40℃で攪拌しながら二炭酸ジtert-ブチル4.5gを添加した。1時間反応させた後、水10Lに反応液を滴下したところ、白色固体が得られた。これを濾過後、アセトン200mlに溶解させ、水2Lに滴下し、濾過後、真空乾燥させ、ポリマーを得た。得られたポリマーは下記示性式(Polym. 13)で示される構造を有し、¹H-NMRからポリヒドロキシルスチレンの水酸基の水素原子が18.0%エトキシエトキシ化され、5%がtert-ブトキシカルボニル化され、5.5%が架橋されたことが確認された。

【0247】〔合成例14, 15〕合成例11と同様な方法により下記示性式(Polym. 14, 15)で示されるポリマーを得た。

【0248】〔合成例16〕エチルビニルエーテルを用いないこと以外は合成例12と同様の方法により下記示性式(Polym. 16)で示されるポリマーを得た。

【0249】〔合成例17〕ポリ(3,4-ジヒドロキシルスチレン)とアルケニルエーテル化合物(II-22)を用いて合成例13と同様の方法により下記示性式(Polym. 17)で示されるポリマーを得た。

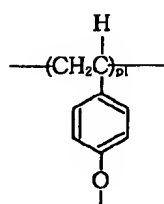
【0250】〔合成例18〕アルケニルエーテル化合物(II-1)を用いて合成例11と同様の方法により下記示性式(Polym. 18)で示されるポリマーを得た。

【0251】〔合成例19〕合成例8と同様な方法により下記示性式(Polym. 19)で示されるポリマーを得た。

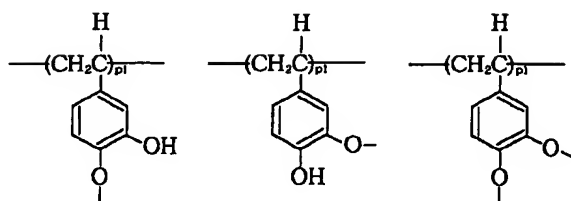
【0252】得られたポリマーの構造は下記示性式の通りであり、それぞれの置換率及び重量平均分子量は表1に示す通りであった。なお、下記式において、Rは下記単位U₁又はU₂を分子間又は分子内架橋している架橋基を示し、(R)は架橋基Rが結合している状態を示す。

【0253】

【化68】

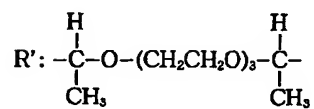
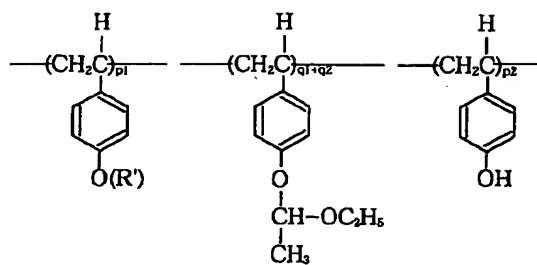
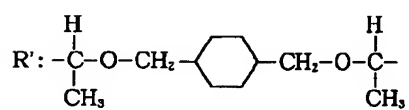
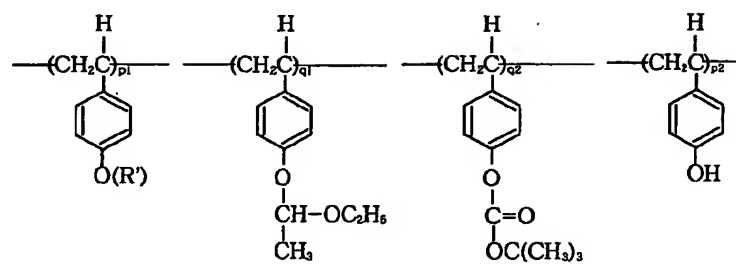
U₁

(Polym. 1~19)

U₂

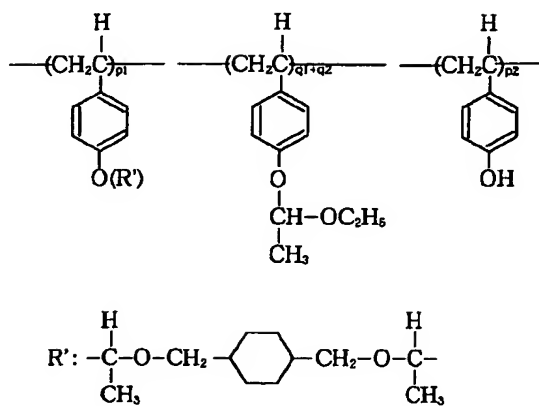
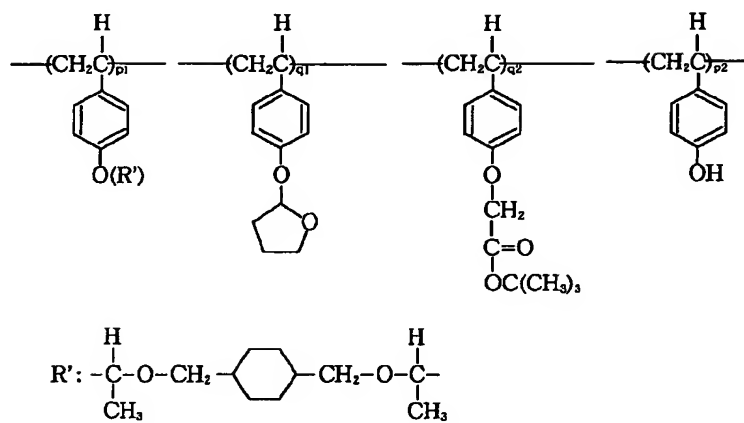
【0254】

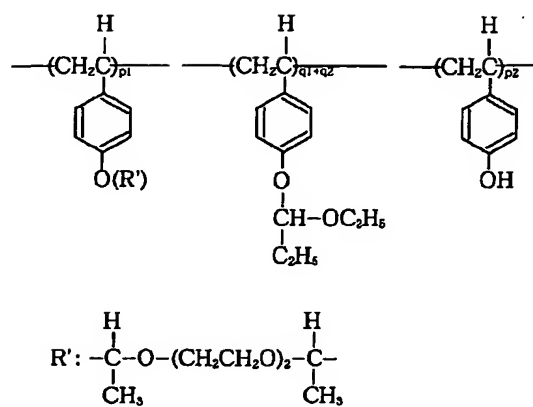
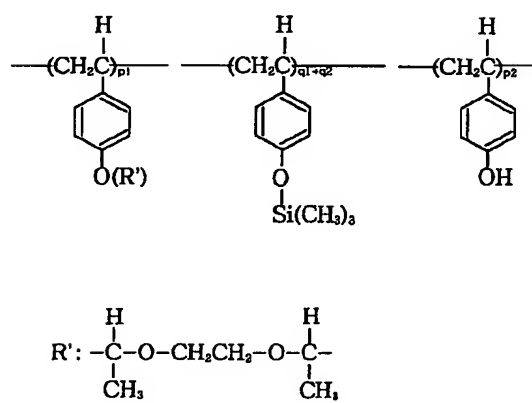
【化69】

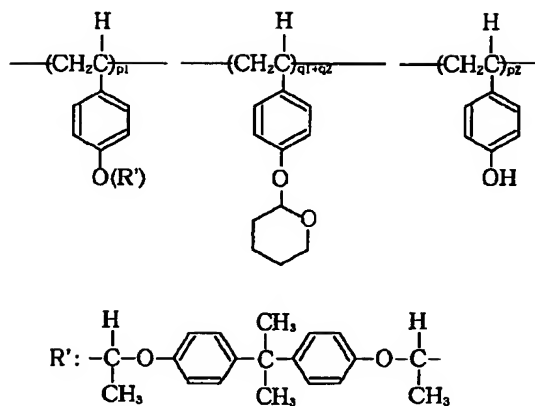
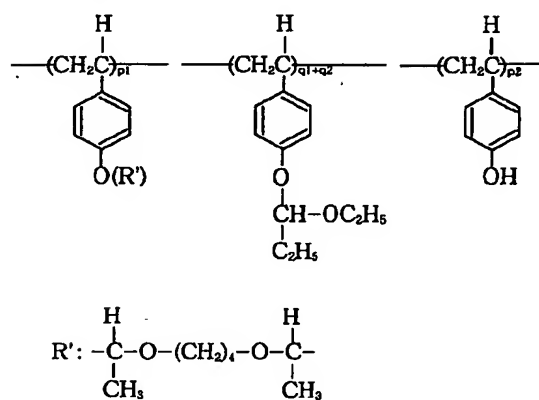
Polym.1Polym.2

【0255】

【化70】

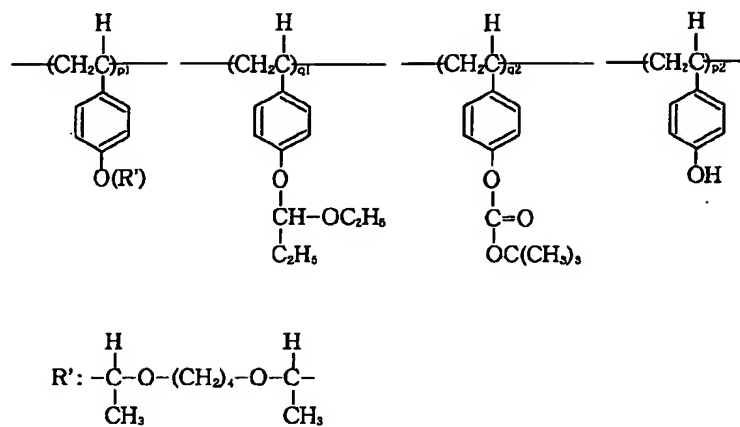
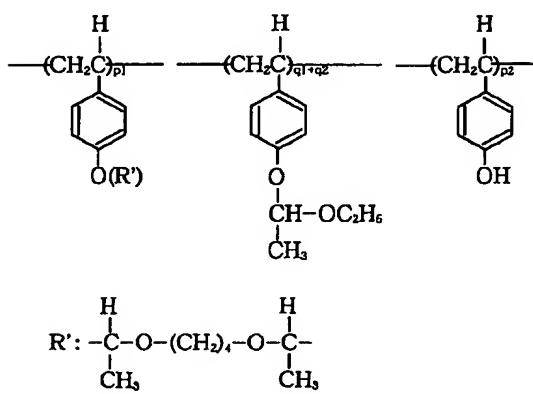
Polym.3Polym.4

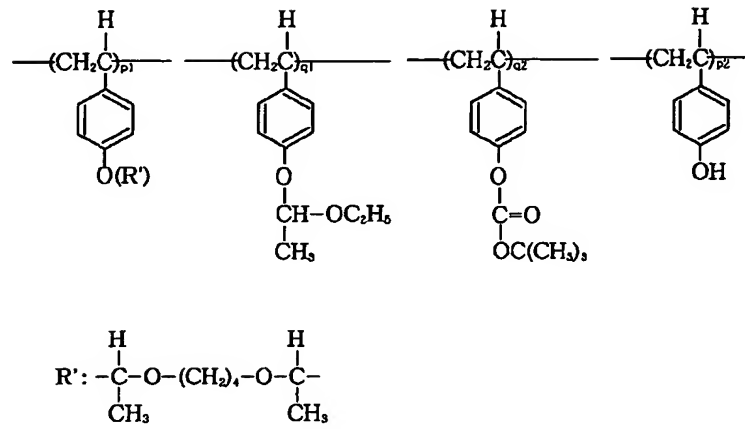
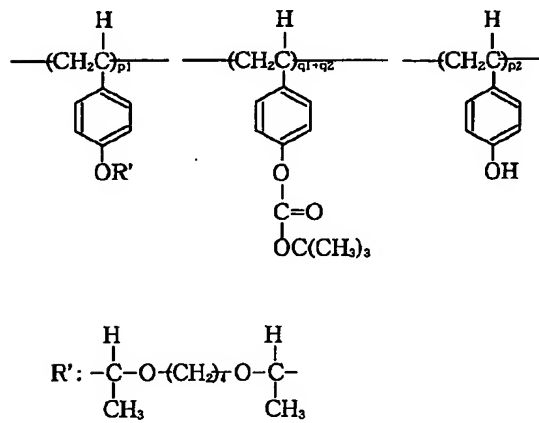
Polym.5Polym.6

Polym.7Polym.8~10

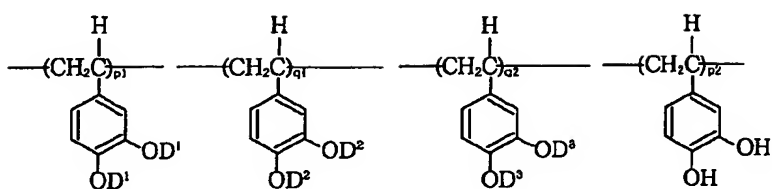
[0258]

[化73]

Polym.11Polym.12

Polym.13~15Polym.16

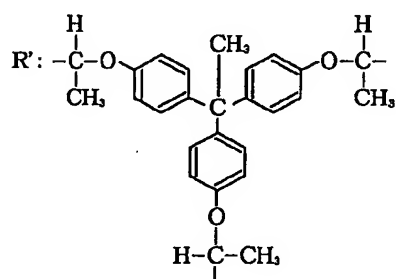
Polym.17



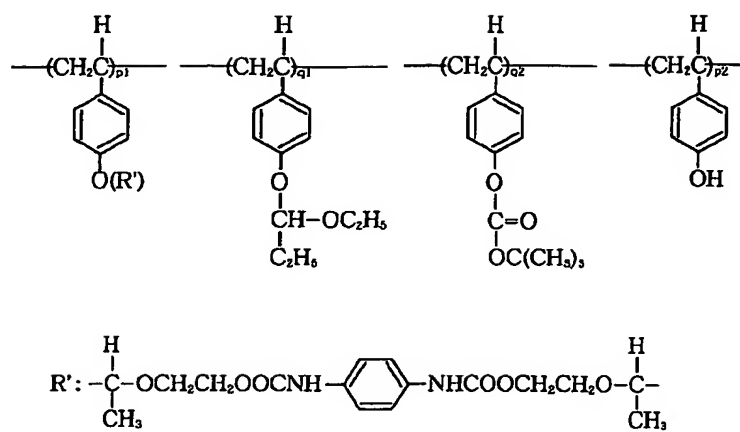
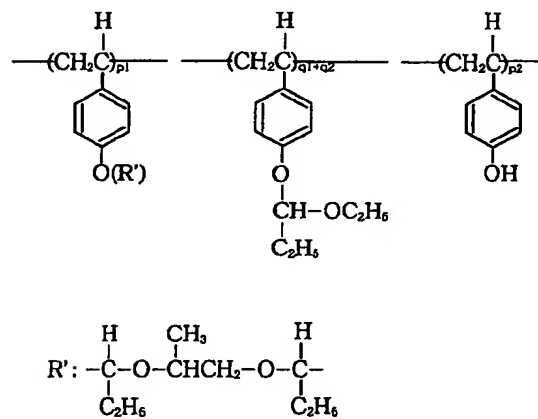
$\text{D}^1 = \text{H}$ 又は (R')

$\text{D}^2 = \text{H}$ 又は $\text{---CH---OC}_2\text{H}_5$
 $\quad \quad \quad |$
 $\quad \quad \quad \text{C}_2\text{H}_5$

$\text{D}^3 = \text{H}$ or $\text{---C---OC(CH}_3)_3$
 $\quad \quad \quad ||$
 $\quad \quad \quad \text{O}$



(但し、 D^1 の少なくとも1個は R 、 D^2 の少なくとも1個は $\text{---CH---OC}_2\text{H}_5$ 、 D^3
 $\quad \quad \quad |$
 $\quad \quad \quad \text{C}_2\text{H}_5$
 の少なくとも1個は $\text{---C---OC(CH}_3)_3$ である。)
 $\quad \quad \quad ||$
 $\quad \quad \quad \text{O}$

Polym.18Polym.19

合成例	組 成 比 (モル比)				PHSの Mw	PHSの Mw/Mn	高分子化合物 の Mw
	p1	q1	q2	p2			
1 (Polym.1)	3	27		70	11,000	1.05	22,000
2 (Polym.2)	3	27	8	62	11,000	1.05	23,000
3 (Polym.3)	10	24		66	5,000	1.05	12,000
4 (Polym.4)	7	10	5	78	5,000	1.05	12,000
5 (Polym.5)	4	35		61	11,000	1.42	24,000
6 (Polym.6)	7	25		68	13,000	1.15	30,000
7 (Polym.7)	10	20		70	3,000	1.10	8,000
8 (Polym.8)	5.5	26		68.5	11,000	1.05	22,000
9 (Polym.9)	5.5	26		68.5	5,000	1.05	11,000
10 (Polym.10)	3.5	28		69.0	11,000	1.05	19,000
11 (Polym.11)	5.5	21	5	68.5	11,000	1.05	24,000
12 (Polym.12)	5.5	31		63.5	11,000	1.05	25,000
13 (Polym.13)	5.5	18	5	71.5	11,000	1.05	24,000
14 (Polym.14)	0.25	14	14	71.75	10,000	1.05	14,000
15 (Polym.15)	1	20	14	65	6,000	1.15	9,000
16 (Polym.16)	4	18		78	10,000	1.08	23,000
17 (Polym.17)	4	20	4	72	10,000	1.20	25,000
18 (Polym.18)	2	21	5	71	10,000	1.30	27,000
19 (Polym.19)	5	24		71	10,000	1.10	25,000

*ポリヒドロキシステレン

【0263】〔実施例、比較例〕上記合成例で得られた高分子化合物 (Polym. 1~19) をベース樹脂、下記式 (PAG. 1~14) で示される酸発生剤、下記式 (DRR. 1~4) で示される溶解制御剤、塩基性化合物、下記式 (ACC. 1, 2) で示される分子内に≡C-COOHで示される基を有する芳香族化合物、下記式 (DYE. 1, 2) で示される紫外線吸収剤から選ば

れるレジスト材料用成分を溶剤に溶解し、表2、3に示す組成でレジスト液を調合した。必要に応じて、界面活性剤フロラド「FC-430 (住友スリーエム (株) 製)」0.1部を加え、成膜性を改善した。

【0264】また、比較のため下記示性式 (Polym. 20~22) で示される高分子化合物をベース樹脂として上記と同様にレジスト液を表4に示す組成で調合した。

【0265】これら各組成物を0.1μmのテフロン製フィルターで濾過することによりレジスト液を調製した。これをシリコンウエハー上へスピンコーティング

し、このシリコンウエハーを100℃のホットプレートで90秒間ベークした。なお、膜厚は0.55μmに設定した。

【0266】そして、目的のパターンを形成するためのマスクを介してエキシマレーザーステッパ (ニコン社、NSR-2005EX NA=0.5) を用いて露光し、110℃で90秒間ベークを施し、2.38%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシドの水溶液で60秒間の現像を行うと、ポジ型のパターンを得ることができた。

【0267】得られたレジストパターンを次のように評価した。まず、感度 (Eth) を求めた。次に0.24μmのラインアンドスペースのトップとボトムを1:1で解像する露光量を最適露光量 (感度: Eop) として、この露光量における分離しているラインアンドスペースの最小線幅を評価レジストの解像度とした。また、解像したレジストパターンの形状は、走査型電子顕微鏡を用いて観察し、耐熱性試験として、このレジストパタ

ーンを130℃で10分間ホットプレート上にて加熱し、加熱前後でのパターン形状の変化を観察した。

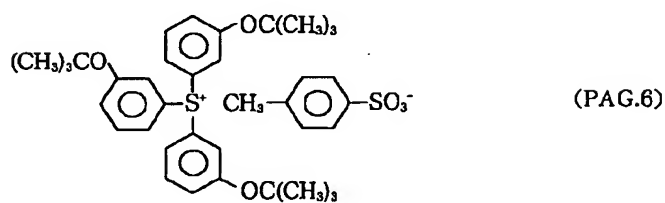
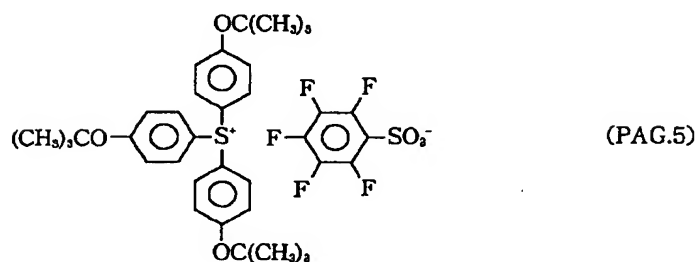
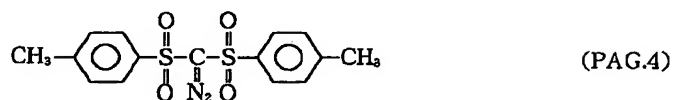
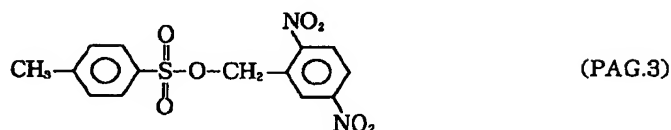
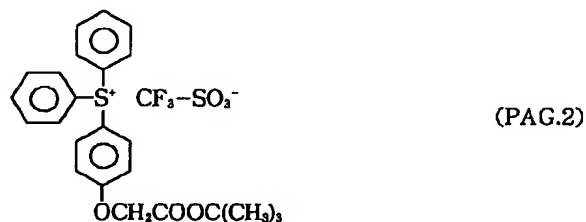
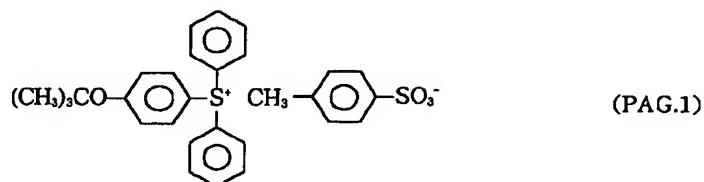
【0268】基板との密着性に関する評価は、8" ウェハーの外周部におけるレジストパターンの倒れがあるか否かを観察した。

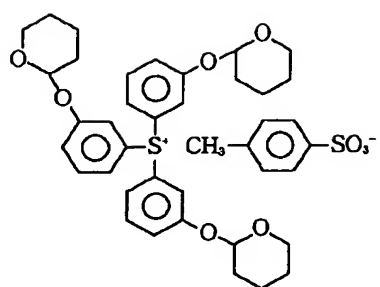
*

*【0269】レジスト組成を表2～5、実施例の評価結果を表6並びに比較例の評価結果を表7に示す。

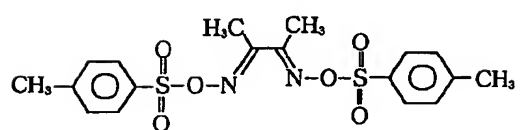
【0270】

【化77】

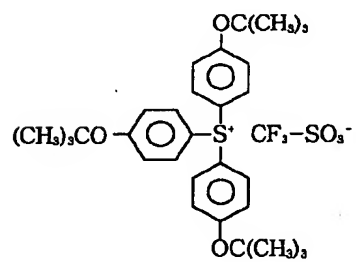




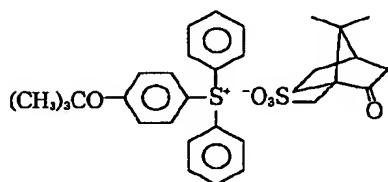
(PAG.7)



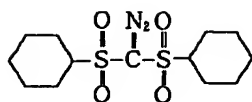
(PAG.8)



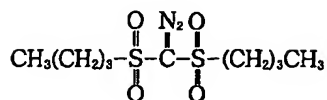
(PAG.9)



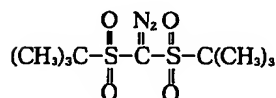
(PAG.10)



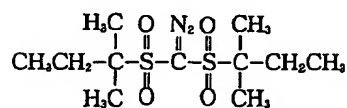
(PAG.11)



(PAG.12)



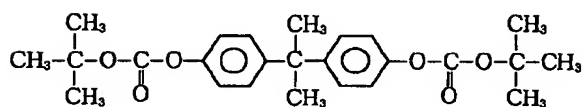
(PAG.13)



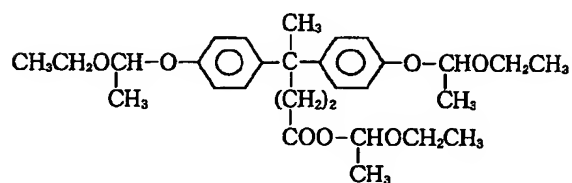
(PAG.14)

【0273】

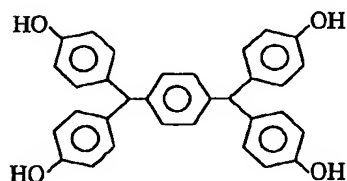
* * 【化80】



(DRR.1)

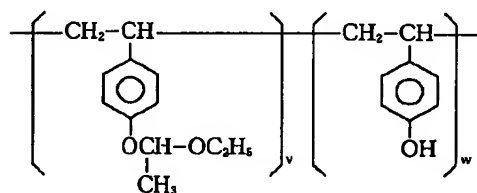


(DRR.2)



(DRR.3)

酸不安定基：
tert-ブトキシカルボニル基
平均置換率50%



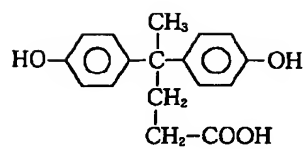
(DRR.4)

v/(v+w)=0.09

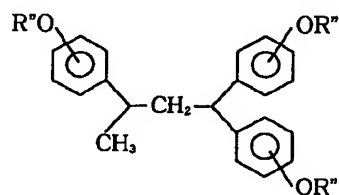
重量平均分子量 3,000

【0274】

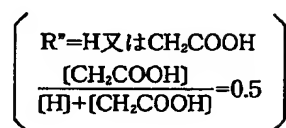
50 【化81】



ACC.1

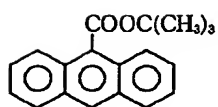


ACC.2

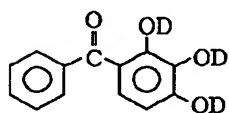


【0275】

* * 【化82】

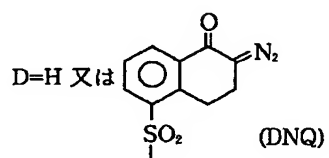


DYE.1



[DNQ]/[H]+[DNQ]=0.50

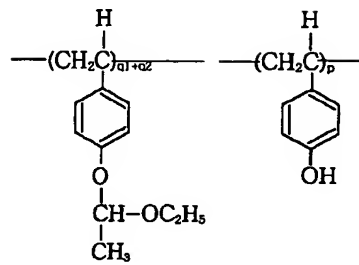
DYE.2



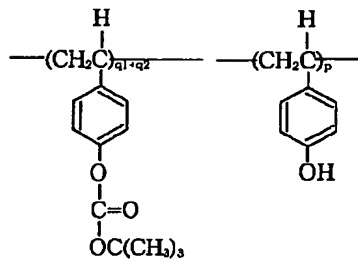
(DNQ)

【0276】

【化83】

Polym.20

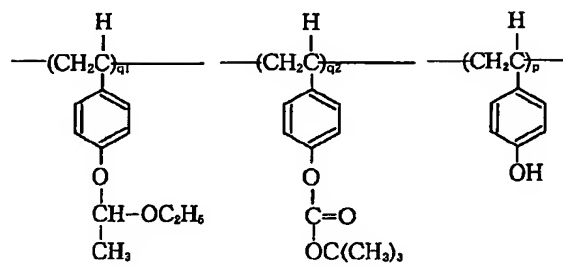
Mw=12,000
Mw/Mn=2.0
 $q1+q2/(q1+q2+p)=0.35$

Polym.21

Mw=15,000
Mw/Mn=1.5
 $q1+q2/(q1+q2+p)=0.20$

【0277】

* * 【化84】

Polym.22

Mw=12,000
Mw/Mn=1.1
 $q1/(q1+q2+p)=0.24$
 $q1/(q1+q2+p)=0.08$

【0278】

【表2】

実施例	レジスト材料組成物 (括弧内: 組成比 (単位: 重量部))					
	ベース樹脂	酸発生剤	溶解制御剤	塩基性化合物	その他の添加剤	有機溶剤
1	Polym.1 (56) Polym.14 (24)	PAG.1 (3)	-	N,N-ジエチルエタノールアミン (0.1)	ACC.1 (0.2)	PGMEA (530)
2	Polym.2 (40) Polym.3 (40)	PAG.2 (3)	-	N-エチルジエタノールアミン (0.1)	ACC.1 (0.2)	PGMEA (530)
3	Polym.3 (56) Polym.15 (24)	PAG.3 (3)	-	N-メチルピロリドン (0.1)	ACC.1 (0.2)	DGLM (300)
4	Polym.4 (40) Polym.10 (40)	PAG.4 (3)	-	トリエタノールアミン (0.1)	ACC.1 (0.2)	PGMEA (530)
5	Polym.5 (56) Polym.9 (24)	PAG.5 (3)	-	2-ヒドロキシピリジン (0.11)	ACC.1 (0.2)	PGMEA (530)
6	Polym.6 (56) Polym.9 (24)	PAG.6 (3)	DRR.1 (16)	N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン (0.09)	ACC.1 (0.2)	PGMEA (530)
7	Polym.7 (10) Polym.8 (70)	PAG.1 (1) PAG.8 (2)	DRR.3 (16)	トリエタノールアミン (0.09)	ACC.1 (0.2)	EIPA (580)
8	Polym.8 (56) Polym.9 (24)	PAG.1 (1) PAG.11 (2.5)	-	トリエタノールアミン (0.1) ピペリジンエタノール (0.06)	ACC.1 (0.2)	PGMEA (530)
9	Polym.11 (70) Polym.14 (10)	PAG.1 (1) PAG.12 (2)	-	トリエタノールアミン (0.1) 1,8-ジアザビシクロウンデセン (0.05)	ACC.1 (0.5)	PGMEA (530)
10	Polym.12 (60) Polym.14 (20)	PAG.9 (2) PAG.7 (1)	DRR.2 (8)	N-メチルピロリドン (0.1)	ACC.1 (0.2)	EL/BA (510)
11	Polym.13 (70) Polym.14 (10)	PAG.9 (2) PAG.10 (1)	DRR.4 (8)	N,N-ジメチルアセトアミド (5.0)	ACC.1 (0.2)	EL/BA (510)
12	Polym.16 (40) Polym.12 (20) Polym.15 (20)	PAG.1 (4)	-	トリブチルアミン (0.03) N,N-ジメチルアセトアミド (5.0)	ACC.1 (0.2)	PGMEA (530)
13	Polym.17 (40) Polym.12 (20) Polym.15 (20)	PAG.1 (4)	DRR.2 (4)	2-ヒドロキシピリジン (0.11)	ACC.2 (2)	PGMEA (530)

【0279】

【表3】

実施例	レジスト材料組成物 (括弧内：組成比 (単位：重量部))					
	ベース樹脂	酸発生剤	溶解制御剤	塩基性化合物	その他の添加剤	有機溶剤
14	Polym.11 (30) Polym.20 (30) Polym.14 (20)	PAG.9 (4)	—	トリエタノールアミン (0.1)	ACC.1 (1)	PGMEA (530)
15	Polym.8 (50) Polym.10 (30)	PAG.1 (1) PAG.11 (2.5)	—	トリエタノールアミン (0.05)	ACC.1 (0.2) DYE.1 (1.2)	PGMEA (530)
16	Polym.11 (24) Polym.14 (58)	PAG.1 (1) PAG.11 (2.5)	—	ピペリジジエタノール (0.05)	ACC.1 (0.2) DYE.2 (4)	PGMEA (530)
17	Polym.12 (60) Polym.10 (20)	PAG.1 (1) PAG.12 (2)	—	トリエタノールアミン (0.05)	ACC.1 (0.2) DYE.1 (1.2)	PGMEA (530)
18	Polym.13 (70) Polym.15 (10)	PAG.1 (1) PAG.12 (2)	—	ピペリジジエタノール (0.05)	ACC.1 (0.2) DYE.2 (4)	PGMEA (530)
19	Polym.1 (70) Polym.14 (10)	PAG.1 (2)	DRR.1 (4) DRR.3 (4)	N-メチルピロリドン (0.05)	ACC.1 (0.2)	PGMEA/ EP (530)
20	Polym.1 (70) Polym.14 (10)	PAG.1 (2)	DRR.2 (4) DRR.4 (4)	N-メチルピロリドン (0.05)	ACC.1 (0.2)	PGMEA/ CH (530)
21	Polym.2 (60) Polym.14 (20)	PAG.1 (2)	—	N-メチルピロリドン (0.05)	ACC.1 (0.2)	PGMEA (530)
22	Polym.2 (60) Polym.14 (20)	PAG.1 (2)	—	N-メチルピロリドン (0.05)	ACC.1 (0.2)	PGMEA (530)
23	Polym.21 (8) Polym.16 (52) Polym.14 (10)	PAG.1 (1.5)	—	トリエタノールアミン (0.08)	ACC.1 (0.2)	PGMEA/ EL (530)
24	Polym.17 (70) Polym.15 (10)	PAG.1 (1.5)	—	トリエタノールアミン (0.08)	ACC.1 (0.2)	PGMEA/ EL (530)

実施例	レジスト材料組成物 (括弧内: 組成比 (単位: 重量部))					
	ベース樹脂	酸発生剤	溶解制御剤	塩基性化合物	その他の添加剤	有機溶剤
25	Polym.19 (70) Polym.15 (10)	PAG.2 (4)	-	N,N-ジメチルアセトアミド (1.0)	ACC.1 (2)	PGMEA/ EL (530)
26	Polym.8 (24) Polym.14 (56)	PAG.1 (1) PAG.11 (24)	-	トリエタノールアミン (0.2)	ACC.1 (1)	PGMEA/ EL (530)
27	Polym.8 (24) Polym.14 (56)	PAG.4 (5) PAG.11 (24)	-	トリエタノールアミン (0.5)	ACC.1 (1)	PGMEA/ EL (530)
28	Polym.8 (24) Polym.14 (56)	PAG.4 (5) PAG.13 (2)	-	トリス [2-(2-メトキシメトキシ)エチル]アミン (1)	ACC.1 (1)	PGMEA/ EL (530)
29	Polym.19 (40) Polym.15 (40)	PAG.1 (0.25) PAG.4 (4.5) PAG.14 (2)	-	トリス [2-(2-メトキシメトキシ)エチル]アミン (1)	ACC.1 (1)	PGMEA/ EL (530)

【0281】

* * 【表5】

比較例	レジスト材料組成物 (括弧内: 組成比 (単位: 重量部))					
	ベース樹脂	酸発生剤	溶解制御剤	塩基性化合物	その他の添加剤	有機溶剤
1	Polym.20 (80)	PAG.1 (2)	-	N-メチルピロリドン (0.05)	ACC.1 (0.2)	PGMEA (530)
2	Polym.21 (80)	PAG.1 (2)	-	トリエタノールアミン (0.08)	ACC.1 (0.2)	PGMEA (530)
3	Polym.22 (80)	PAG.1 (2)	-	N-メチルピロリドン (0.05)	ACC.1 (0.2)	PGMEA (530)
4	Polym.1 (80)	PAG.1 (3)	-	N,N-ジエチルエタノールアミン (0.1)	ACC.1 (0.2)	PGMEA (530)
5	Polym.9 (80)	PAG.1 (1) PAG.12 (2)	-	トリエタノールアミン (0.1) 1,8-ジアザビシクロウンデセン (0.05)	ACC.1 (0.5)	PGMEA (530)

DGLM: 2-メトキシエチルエーテル

EIPA: 1-エトキシ-2-プロパノール

EL/BA: 乳酸エチル (85重量%) と酢酸ブチル (15重量%) の混合溶液

PGMEA: プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

PGMEA/EP: プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (90重量%) とピルビン酸エチル (10重量%) の混合溶液

PGMEA/CH: プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (90重量%) とシクロヘキサノン (10重量%) の混合溶液

PGMEA/EL: プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (70重量%) と乳酸エチル (30重量%) の混合溶液

【0282】

【表6】

実施例	感度： E _{0p} (mJ/cm ²)	解像度 (μm)	プロファイル	耐熱性	パターン倒れ
1	22.0	0.20	矩形	○	なし
2	26.0	0.20	矩形	○	なし
3	29.0	0.20	矩形	○	なし
4	30.0	0.18	矩形	○	なし
5	35.0	0.18	矩形	○	なし
6	25.0	0.18	矩形	○	なし
7	18.0	0.18	矩形	○	なし
8	31.0	0.18	矩形	○	なし
9	27.0	0.18	矩形	○	なし
10	24.0	0.18	矩形	○	なし
11	20.0	0.18	矩形	○	なし
12	23.0	0.18	矩形	○	なし
13	23.0	0.18	矩形	○	なし
14	20.0	0.18	矩形	○	なし
15	23.0	0.20	若干傾テーパー	○	なし
16	22.0	0.20	若干傾テーパー	○	なし
17	23.0	0.20	若干傾テーパー	○	なし
18	23.0	0.20	若干傾テーパー	○	なし
19	18.0	0.18	矩形	○	なし
20	19.0	0.18	矩形	○	なし
21	18.0	0.18	矩形	○	なし
22	20.0	0.18	矩形	○	なし
23	27.0	0.20	矩形	○	なし
24	29.0	0.20	矩形	○	なし
25	32.0	0.20	矩形	○	なし
26	27.0	0.18	矩形	○	なし
27	30.0	0.20	矩形	○	なし
28	31.0	0.20	矩形	○	なし
29	28.0	0.20	矩形	○	なし

耐熱性 ○：加熱前後のパターン形状の変化なし
【0283】

*【表7】

*

比較例	感度： E _{0p} (mJ/cm ²)	解像度 (μm)	プロファイル	耐熱性	パターン倒れ
1	20.0	0.22	矩形/ 逆テーパー	×	あり
2	25.0	0.24	矩形/ 解像せず	×	あり
3	21.0	0.22	矩形/ T-トップ	×	あり
4	24.0	0.20	矩形/ 逆テーパー	○	あり
5	30.0	0.18	矩形/ 逆テーパー	○	あり

耐熱性 ○：加熱前後のパターン形状の変化なし
×：加熱後、熱垂れのためパターン劣化

【0284】次に、上記実施例21、22、23、24のレジスト組成物に、アセチレンアルコール誘導体として下記構造式のオルフィンE1004（日信化学工業（株）製）を全体の0.05重量%となるように添加し

たレジスト組成物につき、パーティクル（異物）の増加に関する保存安定性を観察した。結果を下記表8に示す。この際、液中パーティクルカウンターとしてKLE-20A（リオン（株）製）を使用し、40℃保存による加速試験での0.3μm以上のパーティクルサイズについてモニターした。

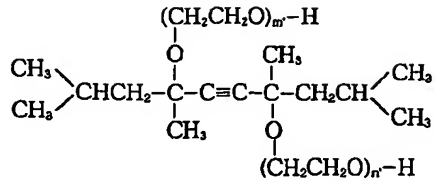
【0285】

* 【0286】

【化85】

【表8】

オルフィンE1004



10

$$m' + n' = 3.5$$

*

		濾過直後 (個/ml)	無添加4ヶ月後 (個/ml)	添加4ヶ月後 (個/ml)
表 施 例	21	5	31	11
	22	7	35	7
	23	7	25	12
	24	6	27	9

フロントページの続き

(72)発明者 降△旗▽ 智欣
群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10
信越化学工業株式会社シリコン電子材料
技術研究所内

(72)発明者 竹田 好文
新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1
信越化学工業株式会社合成技術研究所内

(72)発明者 名倉 茂広
新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1
信越化学工業株式会社合成技術研究所内

(72)発明者 石原 俊信
新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1
信越化学工業株式会社合成技術研究所内

(72)発明者 山岡 亜夫
千葉県船橋市本中山3-22-7